



Juliana Buse de Oliveira

Mestre em Ciência da Informação

Os verdes de cobre sintéticos em documentos gráficos dos séculos XII-XVIII: história e caracterização molecular

Dissertação para obtenção do Grau de Doutora em
Conservação e Restauro do Património

Orientadora: Doutora Maria João Seixas de Melo
Professora Catedrática, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutor José Paulo Moreira dos Santos
Arguentes: Doutora Ana Rosa Galego Garcia
Doutora Sílvia Oliveira Sequeira
Vogais: Doutora Maria João Seixas de Melo
Doutor João Carlos dos Santos Garcia
Doutor Carlos Lodeiro Espino
Doutor João Pedro Botelho Veiga
Doutora Ana Isabel Silva Canas da Cunha Delgado Martins



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2019

DIREITOS AUTORAIS

OS VERDES DE COBRE SINTÉTICOS EM DOCUMENTOS GRÁFICOS DOS SÉCULOS XII-XVIII: HISTÓRIA E CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR

© Juliana Buse de Oliveira Rémy

<http://orcid.org/0000-0002-4561-0481>

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e divulgá-la através de repositórios científicos e de admitir sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, observado o devido crédito.

Para Alain, pelo nosso amor que deságua na nossa filha, pela parceria, amizade, respeito, cumplicidade e lealdade. Meus caminhos não seriam tão gentis se não tivesse sua mão a segurar a minha.

AGRADECIMENTOS

Ao final de mais uma etapa acadêmica, nada poderia me realizar mais do que registrar em palavras meus agradecimentos a esta terra e a todos que, de forma direta ou indireta, caminharam comigo.

Em primeiro lugar, agradeço ao “pé” que me dá origem, já que lá, assim como cá, o fruto não cai longe do pé. Sou filha de uma mãe estudiosa, ávida leitora, que, por força da vida e circunstâncias, não pôde estudar mais que o suficiente para saber ler e contar, mas apesar das dificuldades vividas, os livros sempre foram seus bons companheiros, fazendo dela uma das mulheres mais inteligentes que conheço. Meus primeiros passos nesse caminho são através dela. Sou filha de um pai trabalhador que chegou a ter três empregos concomitantemente para que nós, seus filhos, pudéssemos estudar sem que nada, além de sua presença, nos faltasse. São eles a minha base e referência de dedicação e honestidade. Foi em casa que aprendi que tudo nos poderia ser tirado, como em momentos foi, mas que o nosso conhecimento era irrevogavelmente nosso e que ele, e só ele, poderia nos afastar da fome. “Em canto nenhum eu passo fome, pois o que sei encherá meu prato”. Agradeço também à minha avó paterna, que mesmo tendo tido dezoito filhos e trinta e dois netos, nunca esqueceu de falar a cada um sobre a importância do estudo, ainda que nesta altura ela sequer pudesse imaginar que um dia uma de suas netas chegaria tão longe – “Sou professora e doutora, vó!”

Em segundo lugar, agradeço à professora Maria João por toda paciência, incentivo e persistência, tentando compreender minhas razões mesmo quando elas não eram assim tão compreensíveis. Agradeço pela apresentação aos tratados e receituários medievais, pelo apoio nos momentos difíceis e delicados pelos quais passei, pelos ensinamentos e por me estimular a seguir minha intuição. Agradeço ainda pelo espaço de diálogo e pela parceria, respeito e amizade. De todo um conjunto de fatores que contribuíram para o meu amadurecimento profissional e pessoal nos últimos anos, o trabalho consigo foi um dos mais relevantes.

Agradeço também ao professor Fernando Pina, o primeiro verdadeiramente professor de química da minha vida, que soube lidar com os meus bloqueios com maestria, me direcionando por um caminho onde a química é poesia. Agradeço pelo acolhimento e tranquilidade.

Meu agradecimento também à Universidade Nova de Lisboa, que, através da Faculdade de Ciências e Tecnologia, tornou-se minha segunda casa entre 2013 e 2017. Uma faculdade viva, pulsante e que, apesar das dificuldades, respira ciência. Levei para o Brasil todos os exemplos positivos que vivi na FCT. Na UNL conheci pessoas competentes e comprometidas, fiz amigos e fui cuidada por eles. Agradeço por todas as aulas, cafés, almoços e caminhadas dentro do *campus*.

Meu sincero agradecimento à CAT (comissão de acompanhamento da tese), pelas colocações essenciais durante o *work in progress*, em especial ao professor Mark Clarke, que a cada resposta, mesmo à distância, me apresentava um mundo de opções fantásticas e estimulantes.

Um agradecimento especial ao júri das minhas provas, pela avaliação gentil e pelas sugestões maravilhosas para os próximos passos.

Considerando que por caminhos normais eu nunca chegaria aqui, o meu especial agradecimento pelo financiamento desta minha formação à Universidade Federal do Ceará – minha casa profissional no Brasil desde 2009 – e ao programa Ciências sem Fronteiras do Governo Federal do Brasil. Palavras de gratidão nunca serão suficientes para agradecer por todas as oportunidades viabilizadas pelos governos Lula e Dilma, que provaram que um Brasil justo e para

todos é um sonho possível e alcançável. Agradeço diretamente aos meus colegas do Departamento de Ciências da Informação pela oportunidade e respeito pelas minhas escolhas.

Por fim, meu agradecimento a Portugal, que tanto me deu. A primeira vez em que pisei em Portugal foi já de mudança: nunca antes havia estado aqui e, quando vim, foi logo para ficar por quatro anos. No retrospecto vejo o quão desafiador foi. O quão difícil. E o quanto eu cresci. Em Portugal amadureci, fui mãe e fui feliz. Mas só as madrugadas frias de inverno sabem o quanto eu quis me reconhecer nos lugares e nas pessoas e o quanto isso foi difícil e demorou. Só o céu azul de Portugal sabe quantas vezes me questioneei se vir para cá havia sido a melhor decisão, dúvida que hoje não tenho mais. Levo comigo uma grande bagagem de conhecimento, um coração cheio de amigos, uma família portuguesa para chamar de minha e a certeza de que para sempre terei saudades: estando lá, sinto falta de cá; estando cá, sinto falta de lá.

Para terminar, é importante lembrar que “um pouco de perfume sempre fica nas mãos de quem oferece flores”. Muito obrigada!

Há circunstâncias em que vejo claramente a aliança desejável e possível da Ciência e da Arte, e onde o químico e o físico podem estar a teu lado para iluminar-te (PASTEUR, 1865, *apud* HOURS, 1980, p. 23).

RESUMO

Esta tese propõe-se a estudar a história e a caracterização molecular dos pigmentos verdes de cobre sintéticos a partir de reproduções (tão) historicamente rigorosas (quanto possível) das receitas encontradas em fontes contemporâneas ou anteriores aos documentos em que são encontrados. Foram mapeadas receitas em tratados antigos desde o século I até manuais técnicos franceses, espanhóis e portugueses do século XVIII, passando pelos centrais receituários medievais. Identificou-se dezenas de receitas de pigmentos relevantes, que foram transcritas, interpretadas, associadas por similaridade, “traduzidas quimicamente” e executadas tão fielmente ao processo original quanto viável (ver infográfico A3 em separado). As amostras decorrentes foram caracterizadas elementarmente por fluorescência de raios-X dispersiva em energias (μ -EDXRF) e molecularmente por microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR), microespectroscopia Raman (μ -Raman) e difração de raios-X (DRX). A maioria dos pigmentos produzidos continha apenas acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (**grupo I**). Algumas continham adicionalmente oxalato(s) (**grupo II**), o que demonstra que essas substâncias podem não decorrer necessariamente de processos de degradação, eventualmente pertencendo à composição original do pigmento. Um pigmento produzido a partir de latão continha acetato de zinco, provavelmente di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (**subgrupo II-c**). Outras amostras continham cloretos de cobre, especialmente nantoquita (CuCl) e atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (**grupo III**), chegando a ser produzida amineíta ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$) (**subgrupo III-c**). Paralelamente analisou-se artefatos históricos selecionados: iluminuras românicas portuguesas (séculos XII-XIII), cartografia iluminada de Fernão Vaz Dourado (século XV), livros de horas de produção francesa (séculos XV-XVI), e iconografia e cartografia luso-brasileiras (séculos XVI-XVIII), com foco em eventuais relações com os pigmentos aqui sintetizados. Especificamente quanto ao pigmento verde-garrafa, nossas amostras sugerem que a presença de zinco em amostras históricas pode influenciar quimicamente e porventura (ou portanto) também esteticamente as características dessa tinta. E as amostras do **grupo II** que reúnem três condições (decorrem de processos que usam contêiner de carvalho, mel e nenhum sal) exibem o mesmo alargamento e deslocamento da base das bandas de balanço (*rocking*) CH_3 do acetato neutro de cobre (II) esperado em ~ 1050 e $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ (aqui em ~ 1080 e ~ 1040 , respectivamente) observados em todos os espectros de amostras históricas de verde-garrafa examinados. Isto permite afirmarmos que esses três elementos não são necessariamente suficientes mas são imprescindíveis em tentativas de reprodução do processo histórico de síntese do verde-garrafa.

Palavras-chave: pigmentos históricos; verdes de cobre; verdigris; verde-garrafa; caracterização química; cartografia luso-brasileira.

ABSTRACT

This thesis aims to study the history and molecular characterization of synthetic copper green pigments from (as) historically rigorous (as possible) reproductions of recipes found in sources that are contemporary or earlier to the documents in which they are found. Recipes were mapped out in ancient 1st century treaties, French, Spanish and Portuguese 18th century technical manuals and medieval recipe collections. Dozens of relevant pigment recipes were identified, transcribed, interpreted, associated by similarity, “chemically translated” and executed as faithfully to the original process as possible (see attached A3 infographics). The resulting samples were elementally characterised by micro-energy dispersive X-ray fluorescence (μ -EDXRF) and molecularly by micro-Fourier-transform infrared spectroscopy (μ -FTIR), Raman micro-spectroscopy (μ -Raman) and X-ray diffraction (XRD). Most of the produced pigments contained only neutral copper(II) acetate monohydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (**group I**). Some also contained oxalate(s) (**group II**), showing that these substances may not necessarily result from degradation processes, eventually belonging to the pigment’s original composition. One pigment produced from brass contained zinc acetate, probably dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (**subgroup II-c**). Other samples contained copper chlorides, especially nantokite (CuCl) and atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (**group III**), and even ammineite ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$) was produced (**subgroup III-c**). At the same time, selected historical artefacts were analysed: Portuguese Romanesque illuminations (12th-13th centuries), illuminated cartography by Fernão Vaz Dourado (15th century), books of hours of French production (15th-16th centuries), and Portuguese-Brazilian iconography and cartography (16th-18th centuries), focusing on eventual relations with the pigments synthesized here. Specifically regarding the bottle-green pigment, our samples suggest that the presence of zinc in historical samples can influence chemically, and perhaps (or therefore) also aesthetically, the characteristics of this paint. And **group II** samples that meet three conditions (deriving from processes that use oak container, honey and no salt) exhibit the same widening and displacement of the copper (II) neutral acetate’s CH_3 rocking bands’ base expected at ~ 1050 and $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ (here at ~ 1080 and ~ 1040 , respectively) that are observed in all the historical bottle-green samples examined. This allows us to state that these three elements are (insufficient but) necessary in any attempt to reproduce the historical process of bottle-green synthesis.

Keywords: historical pigments; copper greens; verdigris; bottle-green; chemical characterization; Luso-Brazilian cartography.

ÍNDICE

CAPA.....	I
DIREITOS AUTORAIS.....	III
DEDICATÓRIA.....	V
AGRADECIMENTOS.....	VII
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XXXI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XXXIII
1 INTRODUÇÃO: PROBLEMA, OBJETIVOS E METODOLOGIA.....	1
1.1 ESTRUTURA DA TESE.....	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO: OS PIGMENTOS VERDES DE COBRE DA IDADE MÉDIA AO SÉCULO XVIII.....	13
2.1 AS FONTES DE INFORMAÇÃO SOBRE SÍNTESE E PREPARAÇÃO.....	17
2.1.1 Ingredientes: interpretação e ‘tradução química’ das receitas de pigmentos.....	39
2.1.2 Código de identificação das receitas reproduzidas e amostras sintetizadas.....	54
2.2 FORMAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS ACETATOS DE COBRE.....	55
2.2.1 Prejuízos decorrentes do acastanhamento dos acetatos de cobre: o caso das cartografias portuguesa, espanhola e francesa e o código cromático comum a elas.....	65
3 RESULTADOS ANALÍTICOS.....	73
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.....	76
3.2 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS ARTEFATOS ESTUDADOS.....	110
3.2.1 Iluminuras românicas portuguesas (séculos XII-XIII).....	111
3.2.1.1 O verde-garrafa.....	111
3.2.2 Livros de horas de produção francesa (séculos XIV-XV).....	124
3.2.3 Cartografia iluminada de Fernão Vaz Dourado (século XV).....	124
3.2.4 Cartografia e iconografia luso-brasileiras (séculos XVII-XVIII).....	126
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	141
REFERÊNCIAS.....	147
ANEXO I – TRANSCRIÇÃO DAS RECEITAS REPRODUZIDAS, NA LÍNGUA EM QUE FORAM OBTIDAS.....	179
ANEXO II – ASSOCIAÇÃO DE RECEITAS E RESUMO DOS RESULTADOS.....	201

ANEXO III – BIBLIOTECA ESPECTRAL E DADOS ANALÍTICOS.....	207
1 INGREDIENTES E MATERIAIS.....	207
2 AMOSTRAS DE PIGMENTOS SINTETIZADAS.....	208
2.1 μ-EDXRF.....	208
2.2 μ-FTIR.....	209
2.2.1 Grupo I: acetato neutro.....	209
2.2.2 Grupo II: acetato neutro + oxalato.....	212
2.2.3 Grupo III: acetato neutro + cloretos.....	214
2.2.4 Grupo IV: amostras únicas.....	216
2.3 μ-Raman.....	217
2.3.1 Grupo I: acetato neutro.....	218
2.3.2 Grupo II: acetato neutro + oxalato.....	219
2.3.3 Grupo III: acetato neutro + cloretos.....	223
2.3.4 Grupo IV: amostras únicas.....	227
2.4 DRX.....	229
2.4.1 Grupo I: acetato neutro.....	229
2.4.2 Grupo II: acetato neutro + oxalato.....	230
2.4.3 Grupo III: acetato neutro + cloretos.....	230
2.4.4 Grupo IV: amostras únicas.....	232
3 CARTOGRAFIA E ICONOGRAFIA LUSO-BRASILEIRAS.....	232
3.1 Mapas de análise.....	233
3.2 μ-EDXRF.....	236
3.3 μ-FTIR.....	239
3.3.1 CR15/008.....	240
3.3.2 CR15/009.....	241
3.3.3 CR15/010.....	242
3.3.4 CR15/011.....	244
3.3.5 CR15/012.....	245
ANEXO IV – MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES DE PIGMENTOS.....	247
ANEXO V – INSTRUMENTOS DE ANÁLISE.....	249

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 : fluxograma ilustrativo das técnicas físico-químicas e analíticas utilizadas para caracterização de obras de arte (FERRETTI, 1993, adaptado).....	7
Figura 2.1 : árvore da transmissão de tradições de receitas (CLARKE, 2001, p. 27, tradução livre).	20
Figura 2.2 : locais de extração de cobre na Europa pré-histórica (SANCHO CUBINO, 2015, p. 36, adaptado), ilustrados em mapa contemplando as divisões políticas atuais da região.....	42
Figura 2.3 : demonstração do aumento da taxa de corrosão em função da concentração atmosférica de ácido acético (LÓPEZ-DELGADO <i>et al.</i> , 1998, p. 4141).....	57
Figura 2.4 : esquema dos caminhos de reação para a formação de óxido de cobre(I) (passos 1 a 6) e acetato de cobre(II) (passos 7 a 10) durante a corrosão atmosférica inicial do cobre por ar úmido e ácido acético (LEYGRAFF <i>et al.</i> , 2007, p. 718).....	59
Figura 2.5 : estrutura dimérica do complexo do acetato de cobre.....	61
Figura 2.6 : representação da cadeia polimérica da celulose, com as terminações nas extremidades e o monômero entre colchetes.....	62
Figura 2.7 : esquema do processo de degradação do acetato de cobre sobre papel.....	63
Figura 2.8 : “Planta da Costa do Ciara grande da ponta do Mucuripe the Jacaracanga a”, planta manuscrita, [1763], escala [ca. 1:14.000], 33,8 x 40,2 cm em f. 35 x 42,7 cm, Arquivo Histórico Ultramarino, Lisboa, cota “AHU_CARTm_015, D. 940”.....	65
Figura 2.9 : “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco [...]”, planta manuscrita, [1763], escala indeterminável, 34 x 42,3 cm em f. 35 x 42,8 cm, Arquivo Histórico Ultramarino, Lisboa, cota “AHU_CARTm_015, D. 929”.....	65
Figura 3.1 : espectro μ -EDXRF do pigmento CSAC-2s em pó (base de dados DCR/FCT/UNL)..	77
Figura 3.2 : espectro μ -FTIR (KBr) do pigmento CSAC-2s em pó, com a indicação do número de onda e da vibração atribuída a cada banda: acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	78
Figura 3.3 : espectro μ -Raman da amostra CSCC_2s (“cd_1 inc”; base de dados DCR/FCT/UNL).	79
Figura 3.4 : gráfico relacionando as amostras do grupo I sintetizadas a partir de receitas (originais e eventuais variações) com o respectivo receituário ou tratado de origem.....	82
Figura 3.5 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-Mel-5s em pó, com as bandas atribuídas assim simbolizadas: (■) acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); (▲) oxalato de cobre di-hidratado ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	83

Figura 3.6 : espectro de referência de oxalato de cobre (base dados DCR/FCT/UNL).....	84
Figura 3.7 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel-5s-esterco em pó, em que está assinalado (\blacktriangledown) o pico em 773 cm^{-1} , atribuído à deformação no plano OCO do oxalato de sódio: acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + oxalato de cobre ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	86
Figura 3.8 : espectro μ -EDXRF da amostra LSAC-Mel-5s em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).	87
Figura 3.9 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LSAC-Mel-5s em pó, em que está assinalado (\blackstar) o pico em 953 cm^{-1} , atribuído à distensão CC do acetato de zinco (provavelmente na sua forma mais comum, di-hidratada): acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + oxalato de cobre ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	88
Figura 3.10 : gráfico relacionando as amostras do grupo II sintetizadas a partir de receitas (originais e eventuais variações) com o respectivo receituário ou tratado de origem.....	90
Figura 3.11 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 em pó, em que estão simbolizadas as bandas em 1100 cm^{-1} , atribuída à nantoquita (\blacklozenge), e entre 987 e 820 cm^{-1} , atribuídas à provável atacamita (\blacklozenge): acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) + nantoquita (CuCl) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	92
Figura 3.12 : justaposição de espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 em pó (verde) e espectro de referência (RRUFF, R050098.1) de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (preto)..	93
Figura 3.13 : detalhe da faixa $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ na justaposição (completa na Figura 3.12, ao lado) de espectro μ -FTIR (Kbr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 em pó (verde) e espectro de referência (RRUFF, R050098.1) de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (preto).....	93
Figura 3.14 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel/Sal-4s em pó, em que estão simbolizadas as bandas em 1100 cm^{-1} , atribuída à nantoquita (\blacklozenge), e entre 990 e 769 cm^{-1} , atribuídas a cloreto(s) básico(s) de cobre(II) (\blacklozenge): acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + cloreto(s) básico(s) de cobre(II) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) + nantoquita (CuCl) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	94
Figura 3.15 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Sal-4s em pó, em que as bandas atribuídas ao cloreto básico de cobre, possivelmente atacamita, estão simbolizadas (\blacklozenge) e ampliadas no detalhe: acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + cloreto(s) básico(s) de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	95
Figura 3.16 : espectro μ -EDXRF de <i>calcucecumenon</i> em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).....	97

Figura 3.17 : espectro μ -EDXRF da amostra V/UIAV-Amo-1h em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).....	98
Figura 3.18 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra V/UIAV-Amo-1h em pó com o pico médio em 1253 cm^{-1} e o pico fraco em 483 cm^{-1} assinalados (\otimes): acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + cloreto(s) básico(s) de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) + nantoquita (CuCl) + possível amineíta ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	99
Figura 3.19 : espectros μ -FTIR (CD) de quatro regiões cromaticamente distintas visíveis em subamostra retirada da amostra V/UIAV-Amo-1h, que indicam a instabilidade da amineíta inicialmente constatada, confirmam a presença de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) e evidenciam sua heterogeneidade, em ordem decrescente de intensidade das bandas decorrentes da proporção de atacamita e crescente daquelas relativas à proporção de acetato neutro de cobre(II) monoidratado (de cima para baixo: “cd2”, “cd4”, “cd1” e “cd3”; base de dados DCR/FCT/UNL).....	101
Figura 3.20 : gráfico relacionando as amostras do grupo III sintetizadas a partir de receitas (originais e eventuais variações) com o respectivo receituário ou tratado de origem.....	102
Figura 3.21 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg/Cal-30d em pó, que sugere a composição: acetato(s) básico(s) de cobre(II) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_x \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$) + cloreto(s) básico(s) de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	103
Figura 3.22 : espectros μ -FTIR (CD) de três regiões visualmente distintas em subamostra retirada da amostra CSAC-CPerg/Cal-30d, que indicam alguma heterogeneidade, em ordem decrescente de intensidade das bandas do acetato neutro de cobre(II) monoidratado (de cima para baixo: “cd1”, “cd3”, “cd2” e “kbr”; base de dados DCR/FCT/UNL), em que se nota a presença de cloretos de cobre: nantoquita (CuCl) e atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).....	105
Figura 3.23 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-Sal-3d em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).....	107
Figura 3.24 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LIAM-Amo-2s (base de dados DCR/FCT/UNL).	108
Figura 3.25 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra UICV-Amo/Alu-1d (base de dados DCR/FCT/UNL).....	109
Figura 3.26 : espectro μ -FTIR (CD) de referência de cola de pergaminho (base de dados DCR/FCT/UNL).....	113
Figura 3.27 : justaposição dos espectros μ -FTIR de cola de pergaminho (preto), da mistura de verdigris com cola de pergaminho (cinza), e de exemplo de verde-garrafa (Ms. 249 do Mosteiro de Alcobaça, fl. 125v) (verde).....	114

Figura 3.28 : espectro μ -FTIR médio do verde-garrafa, interpolado matematicamente dos dezenove espectros de amostras de verde-garrafa de iluminuras românicas portuguesas de Miguel (2012).....	116
Figura 3.29 : justaposição de espectro μ -FTIR da cola de pergaminho (preto) e espectro médio do verde-garrafa (verde), interpolado matematicamente dos dezenove espectros de amostras de verde-garrafa de iluminuras românicas portuguesas de Miguel (2012).....	117
Figura 3.30 : detalhe ampliado ($1020\text{-}780\text{ cm}^{-1}$) do espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 181 do Ms. 421 de Alcobaça.....	118
Figura 3.31 : espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 2 do Ms. 360 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira com ambas.....	120
Figura 3.32 : espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 181 do Ms. 421 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última.....	120
Figura 3.33 : espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 96v do Ms. 446 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última. Ver na Figura 3.34, ao lado, detalhe da faixa entre $800\text{ e }600\text{ cm}^{-1}$	121
Figura 3.34 : detalhe da Figura 3.33 na faixa entre $800\text{ e }600\text{ cm}^{-1}$	121
Figura 3.35 : espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 161 do Ms. 426 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última.....	121
Figura 3.36 : espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 19v do Ms. 13 de Lorvão (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última.....	121
Figura 3.37 : espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 59v do Ms. 16 de Lorvão (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última, porém com alguns picos singulares.....	122
Figura 3.38 : espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 94v do Ms. 34 de Santa Cruz (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a penúltima.....	122
Figura 3.39 : espectros μ -FTIR sobrepostos de cola de pergaminho (preto), da mistura de verdigris neutro com cola de pergaminho (cinza), amostra LIAM-Amo-2s (azul), e de um verde-garrafa espectralmente semelhante a essa amostra (fl. 96v do Ms. 446 de Alcobaça; verde).....	123

Figura 3.40 : espectros μ -FTIR sobrepostos de cola de pergaminho (preto), de mistura de verdigris neutro com cola de pergaminho (cinza), da amostra LSAC-Mel-5s (azul), e de um verde-garrafa espectralmente semelhante a essa amostra (fl. 94v do Ms. 34 de Santa Cruz; verde).....	123
Figura 3.41 : detalhe de pétala verde da rosa dos ventos do fl. 2 do Atlas de Fernão Vaz Dourado (foto: DCR/FCT/UNL).....	125
Figura 3.42 : ampliação da Figura 3.41 (ao lado; detalhe de pétala verde da rosa dos ventos do fl. 2 do Atlas de Fernão Vaz Dourado) (foto: DCR/FCT/UNL).....	125
Figura 3.43 : miniatura do mapa “Demonstração da Barra do Rio de Janeiro e Planta da Lage” (AHU_CARTm_017,D.1053; CR15/013).....	126
Figura 3.44 : miniatura do mapa “Planta da Baía de Paranaguá compreendendo as barras de Saporagui e de Ubupetuba das Ilhas do Mel (...) e a perspectiva da cidade de Paranaguá” (AHU_CARTm_023,D.1182; CR15/014).....	126
Figura 3.45 : miniatura da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008).	127
Figura 3.46 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde-escuro μ 1 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008), indicando a presença de goma arábica, acetato(s) indeterminado(s) de cobre, e azul da Prússia.....	128
Figura 3.47 : miniatura do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009).....	129
Figura 3.48 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa CR15/009 (“Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]”), indicando a presença de goma arábica, acetatos neutro e básico(s) e cloreto(s) básico(s) indeterminado(s) de cobre.....	131
Figura 3.49 : miniatura do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010).....	132
Figura 3.50 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa CR15/010 (“Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]”), indicando a presença de goma arábica, acetatos neutro e básico(s) de cobre e, possivelmente, oxalato(s) de cobre e/ou ferro.....	134
Figura 3.51 : miniatura do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011).....	135
Figura 3.52 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 7 do mapa CR15/011 (“Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]”).....	136
Figura 3.53 : miniatura do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012).....	137
Figura 3.54 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa CR15/012 (“Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]”).....	138

Figura 3.55 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 13 do mapa CR15/012 (“Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]”)	139
Figura III.1.1 : espectro μ -FTIR de alúmen (base de dados DCR/FCT/UNL)	207
Figura III.1.2 : espectro μ -FTIR (CD) de cola de pergaminho (base de dados DCR/FCT/UNL)	207
Figura III.1.3 : espectro μ -FTIR de goma arábica (base de dados DCR/FCT/UNL)	207
Figura III.1.4 : espectro μ -FTIR de mel (base de dados DCR/FCT/UNL)	207
Figura III.1.5 : espectro μ -FTIR de sabão (base de dados DCR/FCT/UNL)	207
Figura III.1.6 : espectro μ -FTIR de verdigris neutro comercial (Kremer) (base de dados DCR/FCT/UNL)	207
Figura III.1.7 : espectro μ -EDXRF de <i>calcucesumenon</i> (base de dados DCR/FCT/UNL)	208
Figura III.1.8 : espectro μ -EDXRF da placa de cobre (base de dados DCR/FCT/UNL)	208
Figura III.2.2.1 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAC-10d (base de dados DCR/FCT/UNL)	209
Figura III.2.2.2 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Cal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL)	209
Figura III.2.2.3 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCV-Mel/Sal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL)	209
Figura III.2.2.4 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-2s (base de dados DCR/FCT/UNL)	209
Figura III.2.2.5 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-2s (base de dados DCR/FCT/UNL)	210
Figura III.2.2.6 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCV-2s (base de dados DCR/FCT/UNL)	210
Figura III.2.2.7 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-14d (base de dados DCR/FCT/UNL)	210
Figura III.2.2.8 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-6m (base de dados DCR/FCT/UNL)	210
Figura III.2.2.9 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-Sab-30d (base de dados DCR/FCT/UNL)	210
Figura III.2.2.10 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg-30d (base de dados DCR/FCT/UNL)	210
Figura III.2.2.11 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg-30d (base de dados DCR/FCT/UNL)	211
Figura III.2.2.12 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg/Sal-30d (base de dados DCR/FCT/UNL)	211

Figura III.2.2.13 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-10d-b (base de dados DCR/FCT/UNL).....	211
Figura III.2.2.14 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CICV-10d-a (base de dados DCR/FCT/UNL).....	212
Figura III.2.2.15 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CICV-10d-b (base de dados DCR/FCT/UNL).....	212
Figura III.2.2.16 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-2m (base de dados DCR/FCT/UNL).	212
Figura III.2.2.17 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-Mel-14d (base de dados DCR/FCT/UNL).....	212
Figura III.2.2.18 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	213
Figura III.2.2.19 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	213
Figura III.2.2.20 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	213
Figura III.2.2.21 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCV-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	213
Figura III.2.2.22 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel-5s-esterco (base de dados DCR/FCT/UNL).....	213
Figura III.2.2.23 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LSAC-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	214
Figura III.2.2.24 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (base de dados DCR/FCT/UNL).....	214
Figura III.2.2.25 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel/Cal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	215
Figura III.2.2.26 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel/Sal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	215
Figura III.2.2.27 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).....	216
Figura III.2.2.28 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Sal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	216
Figura III.2.2.29 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Sal-4s-cristais (base de dados DCR/FCT/UNL).....	216

Figura III.2.2.30 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada2 (base de dados DCR/FCT/UNL).....	216
Figura III.2.2.31 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra V/UIAV-Amo-1h (base de dados DCR/FCT/UNL).....	217
Figura III.2.2.32 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg/Cal-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).....	217
Figura III.2.2.33 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-Sal-3d (base de dados DCR/FCT/UNL).....	217
Figura III.2.2.34 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LIAM-Amo-2s (base de dados DCR/FCT/UNL).....	218
Figura III.2.2.35 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra UICV-Amo/Alu-1d (base de dados DCR/FCT/UNL).....	218
Figura III.2.2.36 : espectro μ -FTIR (KBr) da amostra UICV-Amo/Alu-1d-gomarab (base de dados DCR/FCT/UNL).....	218
Figura III.2.3.1 : espectro μ -Raman da amostra CSCC_2s (“cd_1 inc”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	219
Figura III.2.3.2 : espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s (“cd_1 inc”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	219
Figura III.2.3.3 : espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s (“cd_2 inc”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	219
Figura III.2.3.4 : espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s (“cd_3 full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	219
Figura III.2.3.5 : espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s (“po_1”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	220
Figura III.2.3.6 : espectro μ -Raman da amostra CSAC-Mel-5s (“1”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	220
Figura III.2.3.7 : espectro μ -Raman da amostra CSAC-Mel-5s (“2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	220
Figura III.2.3.8 : espectro μ -Raman da amostra CSAC-Mel-5s (“3”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	221
Figura III.2.3.9 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 1”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	221
Figura III.2.3.10 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	221

Figura III.2.3.11 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 3”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	221
Figura III.2.3.12 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 4”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	222
Figura III.2.3.13 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 5”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	222
Figura III.2.3.14 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 6 oxalato Cu”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	222
Figura III.2.3.15 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“cd_1 full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	222
Figura III.2.3.16 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“cd_1 verde p1”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	222
Figura III.2.3.17 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“cd_1 verde p2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	222
Figura III.2.3.18 : espectro μ -Raman da amostra CSAC-Mel-5s-esterco (base de dados DCR/FCT/UNL).....	223
Figura III.2.3.19 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d (“1 br1”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	223
Figura III.2.3.20 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d (“1 br2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	223
Figura III.2.3.21 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d (“1 CuO”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	224
Figura III.2.3.22 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d (“1 verde”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	224
Figura III.2.3.23 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (“1 CuO”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	224
Figura III.2.3.24 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (“2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	224
Figura III.2.3.25 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (“3 p1”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	225
Figura III.2.3.26 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (“3 p2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	225
Figura III.2.3.27 : espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (“4 full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	225

Figura III.2.3.28 : espectro μ -Raman da amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada2 (“CuO”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	225
Figura III.2.3.29 : espectro μ -Raman da amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada2 (“full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	226
Figura III.2.3.30 : espectro μ -Raman da amostra V/UIAV-Amo-1h (“cd1 branca”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	226
Figura III.2.3.31 : espectro μ -Raman da amostra V/UIAV-Amo-1h (“cd1 verde”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	226
Figura III.2.3.32 : V/UIAV-Amo-1h (“cd1 verde 2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	227
Figura III.2.3.33 : espectro μ -Raman da amostra CSAC-CPerg/Cal-3d (“1 CuO”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	227
Figura III.2.3.34 : espectro μ -Raman da amostra CSAC-CPerg/Cal-3d (“2 full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	227
Figura III.2.3.35 : espectro μ -Raman da amostra CSAC-CPerg/Cal-3d (“3 full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	228
Figura III.2.3.36 : espectro μ -Raman da amostra CIAV-Sal-3d (“1 CuO”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	228
Figura III.2.3.37 : espectro μ -Raman da amostra CIAV-Sal-3d (“2”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	228
Figura III.2.3.38 : espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d (“1 sulfato”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	228
Figura III.2.3.39 : espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d (“2 sulfato”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	229
Figura III.2.3.40 : espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d (“1 verde p1”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	229
Figura III.2.3.41 : espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d (“2 verde full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	229
Figura III.2.3.42 : espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d (“3 verde full”, base de dados DCR/FCT/UNL).....	229
Figura III.2.4.1 : difratograma (DRX) da amostra CCCC-2s, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (◆) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).....	230
Figura III.2.4.2 : difratograma (DRX) da amostra CSAC-Mel-5s, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (◆) assinalados.....	230

Figura III.2.4.3 : difratograma (DRX) da amostra CCCC-Cperg/Sal-30d-camada1, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (◆) e à atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (▲) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).....	231
Figura III.2.4.4 : difratograma (DRX) da amostra V/UIAV-Amo-1h, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (◆) e à atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (▲) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).....	232
Figura III.2.4.5 : difratograma (DRX) da amostra CIAV-Sal-3d, com picos atribuídos ao cloreto de sódio (NaCl) (n) e à cuprite (Cu_2O) (z) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).....	232
Figura III.2.4.6 : difratograma (DRX) da amostra UICV-Amo/Alu-1d, com picos atribuídos ao sulfato de potássio (K_2SO_4) (l), à atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (▲) e à substância que teria a fórmula “ $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{CuO}_6$ ” (✦) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).....	233
Figura III.3.1.1 : pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) na gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008).....	234
Figura III.3.1.2 : pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009).....	235
Figura III.3.1.3 : pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Deliniação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010).....	236
Figura III.3.1.4 : pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011).....	236
Figura III.3.1.5 : pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012).....	237
Figura III.3.3.1 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_1 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	240
Figura III.3.3.2 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_2 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	240
Figura III.3.3.3 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_4 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	240
Figura III.3.3.4 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_6 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	240
Figura III.3.3.5 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_8 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	241

Figura III.3.3.6 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	241
Figura III.3.3.7 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 2 do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	241
Figura III.3.3.8 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 3 (cd1) do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	242
Figura III.3.3.9 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 3 (cd2) do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	242
Figura III.3.3.10 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa “Deliniação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	242
Figura III.3.3.11 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 2 do mapa “Deliniação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	242
Figura III.3.3.12 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 3 do mapa “Deliniação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	243
Figura III.3.3.13 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 4 do mapa “Deliniação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	243
Figura III.3.3.14 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 6 do mapa “Deliniação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	243
Figura III.3.3.15 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 8 do mapa “Deliniação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	243
Figura III.3.3.16 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 9 do mapa CR15/010.....	243
Figura III.3.3.17 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 12 do mapa CR15/010.....	243
Figura III.3.3.18 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	244

Figura III.3.3.19 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 2$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	244
Figura III.3.3.20 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 5$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	244
Figura III.3.3.21 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 6$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	244
Figura III.3.3.22 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 7$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	245
Figura III.3.3.23 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 1$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	245
Figura III.3.3.24 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 11$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	245
Figura III.3.3.25 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 12$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	246
Figura III.3.3.26 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 13$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	246
Figura III.3.3.27 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 14$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	246
Figura III.3.3.28 : espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 17$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).....	246

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 : composição média do sal marinho (CASTRO; HUBER, 2003, p. 48).....	45
Tabela 2.2 : elementos principais de composição do código das receitas de pigmentos reproduzidas e respectivas amostras sintetizadas.....	55
Tabela 2.3 : proporção percentual dos produtos finais em função da concentração (LÓPEZ-DELGADO <i>et al.</i> , 1998, p. 4143).....	60

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ELEMENTOS QUÍMICOS

Al	alumínio	Mo	molibdênio
As	arsênio	N	nitrogênio
C	carbono	Na	sódio
Ca	cálcio	Ne	neônio
Co	cobalto	Ni	níquel
Cl	cloro	O	oxigênio
Cu	cobre	P	fósforo
Fe	ferro	Pb	chumbo
H	hidrogênio	S	enxofre
He	hélio	Si	silício
K	potássio	U	urânio
Mg	magnésio	Zn	zinco
Mn	manganês		

INSTITUIÇÕES

AHU	Arquivo Histórico Ultramarino (Lisboa, Portugal)
ANTT	Arquivo Nacional da Torre do Tombo (Lisboa, Portugal)
BNF	Biblioteca Nacional da França (Paris, França)
BNP	Biblioteca Nacional de Portugal (Lisboa, Portugal)
DCR	Departamento de Conservação e Restauro (FCT/UNL)
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia (UNL)
IRUG	<i>Infrared & Raman Users Group</i>
UNL	Universidade Nova de Lisboa (Lisboa, Portugal)

TÉCNICAS DE ANÁLISE

CIELAB	espaço de cor L* a* b* criado pela Comissão Internacional de Iluminação
DRX	difração de raios-X (<i>X-ray diffraction, XRD</i>)
IRAS	espectroscopia de infravermelho em reflexão-absorção (<i>infrared reflection absorption spectroscopy</i>)
QCM	microbalança de cristal de quartzo (<i>quartz crystal micro-balance</i>)
UV	[luz/radiação] ultravioleta
μ-EDXRF	microfluorescência de raios-X dispersiva em energias (<i>micro-energy dispersive X-ray fluorescence</i>)
μ-FTIR	microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>micro-</i>

Fourier-transform infrared spectroscopy)

- CD célula de diamante (espectros feitos em absorbância)
- KBr pastilha de brometo de potássio (espectros feitos em transmitância)

μ -Raman microespectroscopia Raman (*Raman micro-spectroscopy*)

OUTROS

<i>apud</i>	citado por
cf.	conferir
cm^{-1}	medida de número de onda ($1/\text{cm}$)
<i>e.g.</i>	por exemplo (<i>exempli gratia</i>)
<i>et al.</i>	e outros(as) autores(as)
f.	frente
fl.	fólio
fls.	fólios
<i>i.e.</i>	isto é (<i>id est</i>)
Ms.	manuscrito
p.	página(s)
ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão
ss.	seguintes
v.	verso
μM	micromolar

1 INTRODUÇÃO: PROBLEMA, OBJETIVOS E METODOLOGIA

O quadro técnico da ciência é mais facilmente associado com o futuro do que com o passado, mais à inovação do que à conservação. Esta é a lógica da evolução e do progresso. No entanto, o progresso não é só aumentar o conhecimento e o poder que deixamos de herança, mas também ajudar a preservar ou recuperar, no que ele é insubstituível, o legado que temos, nós mesmos, recebido. Os monumentos e objetos são as partes tangíveis dessa herança. O tempo e os homens os têm usado, por vezes de modo descontínuo. Nunca antes houve tanta disponibilidade de equipamentos que pudessem ajudar os técnicos a reparar e combater as degradações. Mas quanto maior é a nossa capacidade de proceder, maior será nossa responsabilidade (CURIEN, 1980, p. 12, tradução nossa).

Os pigmentos de cobre foram utilizados desde a antiguidade até a descoberta do verde viridiano (do inglês *viridian*), um óxido de cromo, no século XIX (BALL, 2001; MIGUEL *et al.*, 2009a; 2009b); mas, à exceção da malaquita, um carbonato básico de cobre que pode ser obtido tanto como mineral como por síntese, todos os outros parecem resultar de síntese química. O “*verdigris*”, termo usado com considerável ambiguidade e baixa precisão química, frequentemente referente a um acetato neutro de cobre¹, é provavelmente um dos mais conhecidos, seguindo-se-lhe o resinato de cobre (SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b; KÜHN, 1993; BERG *et al.*, 2000). Estes dois pigmentos vêm sendo referidos na literatura especializada como os únicos verdes sintéticos de cobre usados tanto na época medieval como moderna (até ao séc. XIX)², sendo que o resinato é por vezes considerado ele próprio um produto de reações em que o *verdigris* teria sido o pigmento empregado. Mais recentemente, com o avanço das Ciências da Conservação como área de pesquisa interdisciplinar indispensável à conservação e restauro – constituída pelo influxo de conhecimentos e técnicas da Química, tanto orgânica quanto inorgânica, e da Física, além de indispensáveis embasamentos da Arte (especialmente da História da Arte) e da História (em geral, cujos conhecimentos são importantes inclusive no tocante às trocas comerciais, por exemplo) e a

¹ O termo *verdigris*, ainda que estrangeiro, é aqui usado em deferência à preferência acadêmica, ainda que efetivamente existam o termo lusófono azinhavre – originado do árabe *az-zindjafr* (“óxido de cobre”), com suas variantes ou corruptelas zinabre e azebre – e os aportuguesamentos (ou simples derivações decorrentes das bifurcações linguísticas ibéricas) verdete e cardenilho (*verdete* e *cardenillo* em espanhol). Conferir nossa delimitação química do sentido do termo à p. 15, abaixo.

² Deve ser mencionado, ainda, o uso dos verdes de cobre (Cu) e arsênio: o verde de Scheele e o verde-esmeralda. O primeiro, sintetizado em 1775 por Carl Wilhelm Scheele, foi muito rapidamente suplantado pelo verde-esmeralda descoberto em 1814 por Wilhelm Sattler, uma fabricante de tintas alemão, e por Friedrich Russa, um farmacêutico. Ambos são tóxicos para o manuseio, sendo que o verde de Scheele teve um uso muito restrito no tempo (VILARIGUES *et al.*, 2008). E ambos podem ser considerados pigmentos modernos, resultado da “revolução” química levada a cabo no século XIX.

inevitável conexão e entrelaçamento com a Biblioteconomia, a Arquivologia e a Museologia, áreas irmãs agrupadas sob o guarda-chuva da Ciência da Informação –, estudos de grande qualidade têm vindo a “descobrir” muitos outros pigmentos de cobre e variantes nos “resinatos”, que podem ter ou não origem sintética (GILBERT *et al.*, 2003; ARAÚJO, 2012).

Nesse contexto, nos propusemos a realizar um estudo histórico desses pigmentos, tanto bibliográfico-documental como químico-analítico, tendo ainda cada uma dessas dimensões dupla vertente. A importância do correto estudo dessas substâncias é a maior possível. Esses verdes foram utilizados como pigmentos tanto em objetos de grande importância histórico-cultural, tais como mapas e documentação gráfica, quanto em obras de arte que possuem valor patrimonial incalculável, a exemplo das iluminuras medievais e das pinturas sobre tábua.

Já se operou significativo progresso científico-acadêmico no âmbito das tintas ferrogálicas e dos problemas de corrosão aí verificados (notadamente em projetos financiados e executados no contexto europeu), quer ao nível da sua identificação quer da sua estabilização (NEEVEL, 1995; KOLAR *et al.*, 2012; STRLIČ *et al.*, 2010). Carecem de semelhante desenvolvimento as tintas e pigmentos de cobre, que colocam problemas igualmente graves (KOLAR *et al.*, 2008; BADÁ, 2006), e aos quais se acresce o do impacto da alteração da cor. Nas tintas ferrogálicas³ a alteração de uma cor cinza azulado escuro para castanho não representa um problema porque são utilizadas para escrita, sendo suficiente para a manutenção da sua função a persistência de contraste com o suporte. Nos pigmentos verdes de cobre, ao contrário, uma adequada conservação pressupõe a coloração mais fiel à original possível, inclusive sob pena de perda de função.

Além disso, observa-se processos de corrosão tanto em suportes de papel como de pergaminho, ainda que no papel a intensidade seja mais acentuada. A perda da fidelidade cromática (mudança de verde para castanho escuro) afeta a compreensão das obras em que foi utilizado, chegando a afetar diretamente a forma como esses registros históricos são percebidos e usados. Basta imaginar um mapa em que todos os rios e mares, originalmente pintados a verde, tenham se transformado num castanho, ou uma pintura em que toda a verdura é vista sem contraste e escurecida, quando ali constava uma pluralidade de tonalidades verdes.

Como se não fosse suficiente, no caso singular do(s) proteinato(s) de cobre comumente referido(s) como verde-garrafa, que foi tradicionalmente usado sobre pergaminho, a degradação observada é ainda diversa, e resulta no craquelamento – fragmentação, quebra – da camada de tinta e subsequente descolamento, e consequente perda, de fragmentos. Para usar os termos de

³ À base de ferro ou mistas (por exemplo, baseadas em ferro e cobre, sendo o ferro o mais relevante para a cor).

Thompson, traduzidos por Cabral,

[...] “não sabemos que efeitos outros metais associados ao cobre teriam provocado. Se o cobre contivesse chumbo, poderia produzir-se algum branco-de-chumbo juntamente com o verdigris. Se em vez de cobre se usasse bronze ou latão, o que deveria acontecer amiúde, o produto obtido seria certamente um pouco diferente. Se o verdigris fosse feito usando bagaço, é muitíssimo provável que ele seria formado não só por acetatos mas também por tartaratos de cobre. Se fosse feito com vinagre de maçã, como acontecia frequentemente em Inglaterra, outros sais orgânicos como malatos poderiam estar presentes”. Assim, “somos compelidos a reconhecer que na época medieval várias espécies um pouco diferentes umas das outras se fizeram passar por verdigris. Nalgumas receitas encontram-se alusões a que, por vezes, era insolúvel na água e noutras a que se dissolvia prontamente. Há manuscritos em que penetrou no pergaminho manchando-o; há outros em que corroeu o pergaminho de tal modo que as partes pintadas desapareceram criando lacunas na respectiva página; há outros ainda em que se comportou inteiramente bem, permanecendo no lugar e conservando a sua cor verde-azulado transparente” (CABRAL, 2007, p. 44).

Tendo em conta esse cenário, propomo-nos estudar a caracterização histórica e química dos pigmentos verdes de cobre sintéticos em dois diferentes núcleos: por um lado, a iluminura medieval e, por outro, documentação luso-brasileira, incluídos neste último conjunto registros de memórias descritivas, tais como mapas. Em vista disso, o objetivo-base deste trabalho pode ser entendido, de forma bastante ampla, como sendo AVANÇAR A COMPREENSÃO DA DEGRADAÇÃO DESSES PIGMENTOS ATRAVÉS DA INVESTIGAÇÃO DE SUA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, objetivo geral que abrange os seguintes objetivos mais específicos:

1. MAPEAR, em tratados contemporâneos ou anteriores aos artefatos mencionados no objetivo 5, abaixo, receitas potencialmente capazes de produzir pigmentos verdes à base de cobre;
2. SISTEMATIZAR essas receitas, associando-as ou distinguindo-as em função de variáveis cuja relevância – ou irrelevância – possa ser cogitada;
3. EXECUTAR as receitas mapeadas e selecionadas, de forma tão fiel ao processo original quanto possível – falando-se então em *reproduções* (tão) *historicamente rigorosas* (quanto viável) subsequente a um esforço de *tradução química* daquelas receitas;
4. CARACTERIZAR quimicamente os pigmentos sintetizados com sucesso;
5. CARACTERIZAR os pigmentos verdes à base de cobre identificados em artefatos históricos selecionados, que constituem ou obras de arte – mais especificamente frutos da produção da iluminura românica portuguesa (séculos XII-XIII) e da produção francesa de livros de horas (séculos XV-XVI) – ou objetos de interesse histórico-cultural comum luso-brasileiro – por fazerem registro da história comum dos dois países (séculos XVI-XVIII) – ou, ainda,

uma coleção peculiar que tanto se enquadra no conceito de cartografia quanto no de iluminura e seguramente no de obra de arte – a cartografia iluminada de Fernão Vaz Dourado (século XV), e apontar eventuais relações entre os pigmentos encontrados nos artefatos históricos documentais estudados e os pigmentos sintetizados como produto das receitas executadas.

Os artefatos mencionados acima integram coleções atualmente localizadas no Arquivo Nacional da Torre do Tombo (ANTT), na Biblioteca Nacional de Portugal (BNP) e no Arquivo Histórico Ultramarino (AHU) e são estudados na Seção 3.2 (p. 111 e ss., abaixo).

Quanto à metodologia, é oportuno registrar que as primeiras aplicações da química no contexto das obras de artes ocorrem ainda no século XVIII, como uma consequência positiva da confluência entre a História da Arte e a Arqueologia, áreas que, interpretadas por Johann Winckelmann⁴, perceberam que a construção da História não se dá apenas a partir da leitura de documentos antigos, mas também por obras de arte representativas do período (NADOLNY, 2003, p. 39). Essa constatação, somada ao grande desenvolvimento da química, possibilitou o feliz encontro entre as técnicas de análise e a preservação dos bens culturais. Todavia, muito antes disso algumas tentativas foram feitas com o objetivo de caracterizar materiais:

São exemplos o caso relatado por Vitruvius, no século I a. C., da determinação por Arquimedes da composição da coroa do rei de Siracusa, a partir da diferente densidade do ouro e da prata, e as determinações da pureza de diversos metais, com base nas reacções que apresentam durante o aquecimento, efectuadas segundo as instruções do designado Papiro X de Leyden, do século III (CRUZ, 2015, p. 43).

Contudo, no decurso do século XX, o conservador-restaurador viu sua profissão evoluir de artífice a cientista em um processo sem precedentes, que buscou adequar uma prática essencialmente artesanal a uma exigência mercantilista em que o patrimônio ganha destaque e exige, como reflexo de uma demanda natural e crescente, a utilização de técnicas modernas aplicadas à arte, em busca de um conhecimento mais profundo sobre seus objetos (CASANOVA, 2011).

Se “restaura-se somente a matéria” do bem cultural (BRANDI, 2004, p. 31), o uso de

⁴ Arqueólogo e historiador da arte, Johann Joachim Winckelmann (1717–1768) é considerado um dos fundadores da arqueologia científica e, por vezes, o pai da disciplina de história da arte. Foi pioneiro na aplicação sistemática de categorias de estilo à história da arte e na diferenciação entre arte grega, romana e greco-romana, influenciou o surgimento do movimento neoclássico (séc. XVIII), e escreveu não só sobre temas diversos relacionados à arte, especialmente à história da arte, mas também à literatura e à filosofia.

técnicas analíticas faz-se necessário não apenas para a tomada de decisão como também – e talvez principalmente – para conhecimento daquilo que configura em essência a matéria.

Ademais, “[a] restauração deve visar ao restabelecimento da unidade potencial da obra de arte, desde que isso seja possível sem cometer um falso artístico ou um falso histórico, e sem cancelar nenhum traço da passagem da obra de arte no tempo” (BRANDI, 2004, p. 33). Com efeito, isto constitui um parâmetro ético incontornável. ‘Restaurar a matéria’ se refere aos limites da intervenção restauradora, levando em conta que o bem cultural, em seu significado, é um ato mental que se manifesta em imagem *através da* matéria. E é *sobre* esta matéria, permanentemente sujeita a degradação, que se dá o ato de intervenção de restauro, não sobre aquele processo mental – sobre o qual não é possível atuar, ainda que se busque com o restauro a unidade potencial da obra e não se sacrifique sua veracidade praticando-se falsificações artísticas ou históricas.

Assim, é preciso condicionar a ação restauradora, “[...] limita[ndo-se] [o restaurador] a desenvolver as sugestões implícitas nos próprios fragmentos ou encontráveis em testemunhos autênticos do estado originário” (BRANDI, 2004, p. 47) e não cabendo espaço ao empirismo tão comum nos processos de restauro, uma vez que, sendo possível conhecer com profundidade e rigor científico a matéria original da obra, não são admissíveis meras *suposições* sobre o seu estado original, especialmente e sempre que o uso de ferramentas permita efetivamente *conhecê-lo*.

Preconiza-se, portanto, a necessidade de imprimir um grau muito maior de cientificidade ao trabalho do conservador-restaurador, seguindo princípios e métodos cientificamente determinados e fazendo-se valer do que se entende por “juízo crítico de valor”. Presente já no pensamento do historiador da arte vienense Alois Riegl (1984) e também na Carta de Veneza (ICOMOS, 1964), a ideia de *juízo crítico de valor* consiste num conjunto de novos termos de referência a guiarem a atividade de conservação e restauro, a qual, para começar, deve adotar a forma de um processo interdisciplinar e, por isso mesmo, coletivo, não particular, isolado.

Ainda nessa mesma direção, a atividade deve também ser sustentada por profundos conhecimentos em diversas esferas: *primeiro*, no aspecto humanístico, aqui entendido como a atenção à devida investigação histórica, estética – e mesmo filosófica – pertinentes à dimensão artística do artefato, sem a qual não se sustenta a legitimidade das escolhas inevitavelmente efetuadas nos procedimentos de restauro; *segundo*, no tocante às técnicas a serem empregadas; *terceiro*, do ponto de vista dos métodos analíticos, imprescindíveis para obtenção do amplo leque de conhecimentos que não podem ser obtidos à mera vista desarmada, notadamente quanto à identificação dos materiais constitutivos, das técnicas artísticas empregadas, das vulnerabilidades biofísicoquímicas e das causas da eventual deterioração, que costumam ocorrer em dimensões

micrométricas. Pode-se utilizar, para este último, e a depender do tipo de obra e finalidade da caracterização, o esquema sugerido por Ferretti (1993), que não contempla algumas técnicas mais recentes, mas que divide utilmente a investigação científica das obras de artes em três macroáreas (Figura 1.1, abaixo).

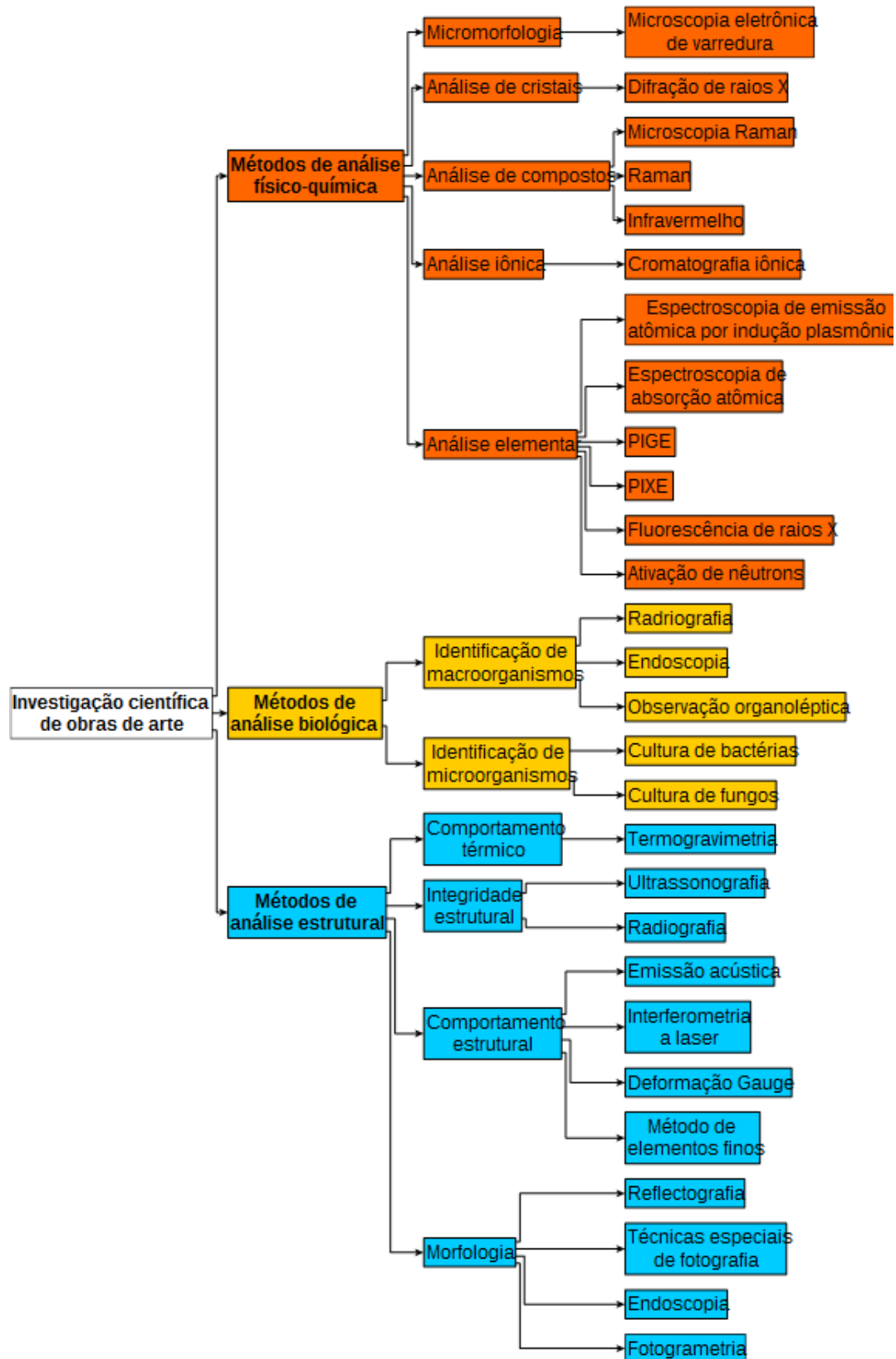


Figura 1.1: fluxograma ilustrativo das técnicas físico-químicas e analíticas utilizadas para caracterização de obras de arte (FERRETTI, 1993, adaptado).

A utilização de técnicas de análise objetiva a caracterização e a identificação dos materiais utilizados na composição de um item. Grande parte dos estudos dedica-se ao estudo dos pigmentos, fornecendo informações acerca da paleta característica do artista ou da obra, do emprego de misturas de materiais, da história dos materiais e critérios para a conservação e restauro, bem como auxiliando a verificação de autenticidade da obra e/ou de sua época ou local de origem (MONTAGNER *et al.*, 2012; MENDES *et al.*, 2008; MENDOZA CUEVAS *et al.*, 2009; EASTAUGH, 2014; NADOLNY; EASTAUGH, 2014).

Dessa forma, o conservador-restaurador tem o seu trabalho condicionado pelos dados que consegue reunir a respeito da obra, considerando seu contexto e sua função, de maneira que já não é suficiente um conhecimento superficial sobre as técnicas e os materiais utilizados, tornando-se imprescindível o diálogo com outros profissionais, nomeadamente historiadores, documentalistas, biólogos, químicos e físicos.

[O] trabalho de análise de materiais constitutivos de obras de arte é, na maioria das vezes, um trabalho de equipe, no qual diversos profissionais contribuem com sua especialidade para a obtenção dos resultados para os quais foram utilizados dados algumas vezes obtidos de forma isolada. São poucos os laboratórios e museus que possuem profissionais capazes de analisar em conjunto o amplo espectro de resultados obtidos em análises de pigmentos, aglutinantes, radiografias, reflectografias no infravermelho, etc. É muito importante, portanto [...], que o profissional tenha um conhecimento das técnicas pictóricas, de produtos naturais, análise instrumental, história da arte, e que tenha também um conhecimento prático dos materiais com que trabalha e busca identificar. (SOUZA, 1996, p. 26)

Neste estudo foram escolhidas quatro técnicas de análise base, sendo uma técnica elementar, μ -EDXRF (microfluorescência de raios-X dispersiva em energias), e três técnicas moleculares: μ -Raman (microespectroscopia de Raman), μ -FTIR (microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) e DRX (difração de raios-X); que podem ser usadas *in situ* ou por microamostragem, a depender do equipamento disponível.

Tanto a espectroscopia Raman como de infravermelho permitem uma identificação rápida do composto, ao passo que a análise elementar dá uma informação dos elementos presentes nos compostos. No entanto, o micro-Raman não permite uma análise quantitativa e assim tanto o micro-FTIR como a micro-EDXRF são fundamentais para caracterizar quantitativamente uma cor (MELO; CLARO, 2010; MOURA *et al.*, 2007).

A complementaridade das informações fornecidas por estas técnicas de análise foi otimizada seguindo uma estratégia de análise que começa pela observação minuciosa do

manuscrito, fazendo uma seleção dos fólhos a analisar, no caso dos códices ou livros. Após esta seleção, observa-se minuciosamente cada cor ao microscópio, apurando quais as áreas mais representativas para analisar com as restantes técnicas. Segue-se a análise *in situ* por μ -EDXRF, que permite um primeiro rastreio da composição das tintas/cores, indicando ainda algumas das áreas de análise para o μ -Raman. Esta é também uma técnica passível de utilização *in situ*, que permite analisar áreas de 4 μ m, sendo especialmente eficaz na análise de pigmentos inorgânicos, por identificação do composto com espectros de referência, aliada à interpretação do próprio espectro.

Uma vez que as técnicas anteriormente referidas não permitem a análise de materiais orgânicos, como os ligantes, é necessário proceder à microamostragem sob observação ao microscópio e microferramentas de amostragem, para posterior análise por μ -FTIR (e eventuais outras técnicas analíticas). Esta técnica permite identificar ligantes, cargas e outros aditivos presentes, sendo a única das técnicas utilizadas que calcula as razões relativas entre pigmentos, cargas e ligantes, fornecendo assim informação imprescindível sobre a composição das tintas. Isto não quer dizer que a interpretação dos espectros seja imediata ou mesmo sempre possível:

O efeito da ligação de hidrogênio no espectro dos sais inorgânicos sólidos está bem documentado mas as atribuições são complicadas pelas numerosas interações. Por exemplo, os espectros infravermelho e Raman da malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) mostram que a capacidade de doar nas ligações de hidrogênio do íon OH^- é intensificada pelos íons de cobre, enquanto a capacidade dos íons carbonato de atuarem como receptores é também significativamente modificada pelo tipo de coordenação. (GEORGE; LEWIS, 2006, p. 9, tradução livre⁵)

Não obstante, as técnicas mencionadas complementam-se entre si e, como último recurso, a análise por DRX (difração de raios-X) socorre em casos pontuais, mas neste estudo é uma opção apenas para amostras de substâncias por nós sintetizadas, não amostras documentais retiradas de originais históricos, já que as dimensões ou quantidade de material necessário para análise no equipamento disponível ultrapassam o limite do que seria plausível considerar não-invasivo – ver discussão sobre não-invasividade ao início do Capítulo 3 (p. 73 e ss., abaixo).

A informação sobre os processos históricos de produção de pigmentos verdes de cobre, por sua vez, foi obtida a partir da caracterização dos materiais, tendo como ponto de partida as fontes

⁵ “The effect of H-bonding on the spectrum of solid inorganic salts is well documented but assignments are complicated by the extensive interactions. For example, the IR and Raman spectra of malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) shows that the H-bond donor ability of the OH^- ion is enhanced by the copper ions, whereas the ability of carbonate ions to act as acceptors is also significantly modified by the type of coordination.”

históricas de receitas de produção desses pigmentos, tais como tratados artísticos e/ou técnicos, receituários, etc. As obras (cujas receitas foram) efetivamente selecionadas estão descritas na Seção 2.1 (p. 17 e ss., abaixo) e são as seguintes:

1. *De materia medica*, de Pedanio **Dioscórides** (séc. I: 50-70 d. C.)
2. *Naturalis historia*, de Caio **Plínio** [Segundo] (séc. I: 77-79 d. C.)
3. *De coloribus et artibus romanorum* (**Erácio** e pseudo-Erácio; séc. VIII-XIII)
4. *Schedula diversarum artium*, de **Teófilo** (sécs. XI-XII)
5. **Mappae clavicula** (séc. IX-XII)
6. *De coloribus faciendis*, de Pietro Di Sant **Audemar** (sécs. XIII-XIV)
7. *Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum* (**Ms. Sloane 1754**; séc. XIV)
8. **De diversis coloribus**, de Giovanni Alcherio (séc. XIV-XV: 1398-1411)
9. **Experimenta de coloribus**, de Giovanni Alcherio (séc. XV: 1409-1411)
10. *Liber diversarum arcium* (**Ms. Montpellier**; séc. XV: 1400-1430)
11. **O libro de como se fazem as cores** (séc. XV)
12. *Segreti per colori* (**Ms. Bolonhês**; séc. XV)
13. *Ricette per far ogni sorte di colori* (**Ms. Pádua**; séc. XVI-XVII)
14. *Arte poética e da pintura, e symmetria, com principios da perspectiva*, por **Filippe Nunes** (séc. XVII: 1615)
15. *Recueil des essais des merveilles de la peinture*, por Pierre Le Brun (**Ms. Bruxelas**; séc. XVII: 1635)
16. *L'art de laver ou nouvelle manière de peindre sur le papier, suivant le coloris des desseins qu'on envoie à la Cour*, por H. **Gautier** (séc. XVII: 1687)
17. **L'Art de Dessiner** proprement les Plans, Profils, Elevations Geometrales et Perspectives soit d'Architecture Militaire et Civile avec tous les secrets les plus rares pour faire les couleurs avec lesquelles les Ingenieurs represent les divers materiaux d'une Place (séc. XVII: 1697)
18. *Les Regles du Dessein et du Lavis, Pour les Plans particuliers des Ouvrages & des Bâtimens, & pour leurs Coupes, Profils, Elevations & Façades, tant de l'Architecture Militaire que Civile*⁶, por M. **Buchotte** (séc. XVIII: 1722)
19. **Tratado do modo o mais fácil e o mais exacto de fazer as cartas geográficas, assim de terra como do mar, e tirar as plantas das Praças, Cidades, e edificios com instrumentos, e**

⁶ “As Regras do Desenho e do Lavado para os planos de obras e edificios, tanto da Arquitetura militar quanto civil”.

sem instrumentos, para servir de instruccam à fabrica das Cartas Geograficas da Historia Ecclesiastica, e Secular de Portugal, por Manoel de Azevedo Fortes (séc. XVIII: 1722)

20. **O Engenheiro Portuguez** (Tomos 1 e 2), por Manoel de Azevedo Fortes (séc. XVIII: 1728; 1729)

21. **Tratado de Barnices, y Charoles**, *enmendado, y añadido en esta segunda impression de muchas curiosidades, y aumentado al fin con otro de miniatura para aprender facilmente a pintar sin maestro; y secreto para hacer los mejores colores, el oro bruñado, y en concha* (séc. XVIII: 1755)

Em verdade, o próprio resultado do processo de levantamento, seleção e sistematização (associação) de receitas de verdes de cobre já constitui, por si só, um produto desta tese (cf. Anexos I e II, p. 181 e ss., abaixo) e delimitou a amplitude do estudo.

1.1 ESTRUTURA DA TESE

O Capítulo 2 (p. 13 e ss.) contém o referencial teórico, abrangendo a descrição dos tratados e receituários que contêm as receitas mapeadas e sistematizadas (Seção 2.1, p. 17 e ss.); a apresentação dos critérios de interpretação e “tradução química” dos termos que indicam ingredientes ou outros componentes dessas receitas (Seção 2.1.1, p. 39 e ss.); a explicação do código concebido concretamente nesta investigação para fazer referência a cada receita e à(s) amostra(s) dela decorrente(s) (Seção 2.1.2, p. 54 e ss.); uma revisão da literatura sobre a formação e degradação dos acetatos de cobre (Seção 2.2, p. 56 e ss.); e constatação da existência de um código cromático cartográfico militar comum europeu ocidental, abrangendo (pelo menos) França, Espanha e Portugal, e sua relação com os prejuízos da degradação dos pigmentos verdes de cobre sintéticos usados nos mapas que pertencem a essa tradição (Seção 2.2.1, p. 65 e ss.).

O Capítulo 3 (p. 73 e ss.) apresenta os resultados desta investigação, especialmente os resultados analíticos. Na Seção 3.1 (p. 76 e ss.) são caracterizados as amostras advindas da reprodução das receitas históricas de produção de pigmentos verdes de cobre, amostras que foram associadas em grupos em função do seu conteúdo: grupo I, formado basicamente por acetato neutro de cobre (p. 77 e ss.), grupo II, em que além do acetato neutro de cobre há significativa presença de oxalato(s) (p. 82 e ss.), grupo III, cujos itens contêm adicionalmente cloreto(s) de cobre (p. 91 e ss.), e grupo IV, reunindo amostras únicas de alguma forma (p. 103 e ss.).

Na Seção 3.2 (p. 111 e ss.) são apresentados ou revisitados os resultados das análises dos documentos históricos examinados: iluminuras românicas portuguesas (séculos XII-XIII, Seção

3.2.1, p. 112 e ss.), com destaque para a discussão sobre o verde-garrafa (Seção 3.2.1.1, p. 112 e ss.), livros de horas de produção francesa (séculos XIV-XV, Seção 3.2.2, p. 125 e ss.), cartografia iluminada de Fernão Vaz Dourado (século XV, Seção 3.2.3, p. 125 e ss.) e cartografia e iconografia luso-brasileiras (séculos XVII-XVIII, Seção 3.2.4, p. 127 e ss.).

O Capítulo 4 (p. 141 e ss.) encerra o corpo principal de texto deste trabalho, com as considerações finais e perspectivas de desdobramentos futuros desta investigação.

No Anexo I (p. 181 e ss.) estão transcritas as receitas de pigmentos verdes de cobre identificadas nos tratados examinados, na(s) língua(s) em que obtidas.

O Anexo II (p. 203 e ss.) contém uma tabela-resumo das associações de receitas e dos resultados da Seção 3.1. Uma versão (graficamente) expandida dessa tabela constitui um infográfico em formato A3 que acompanha em separado tanto a versão impressa deste texto quanto (como arquivo/ficheiro distinto) a versão digital.

O Anexo III (p. 209 e ss.) contém a biblioteca de dados analíticos deste estudo (espectros, difratogramas, tabelas-resumo dos resultados de μ -EDXRF, mapas de pontos analisados), que abrangem os ingredientes utilizados (Seção 1 do Anexo III, p. 209 e ss.), as amostras de pigmentos sintetizadas (Seção 2 do Anexo III, p. 209 e ss.) e os itens iconográfico e cartográficos luso-brasileiros (Seção 3 do Anexo III, p. 235 e ss.).

Por fim, no Anexo V (p. 251 e ss.) encontram-se as especificações e parâmetros dos instrumentos de análise utilizados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO: OS PIGMENTOS VERDES DE COBRE DA IDADE MÉDIA AO SÉCULO XVIII

Com receitas presentes em fontes documentais desde a Antiguidade, os pigmentos verdes de cobre figuram em tratados médicos, livros de história natural, de química – a rigor, de alquimia – e também em tratados e receituários de pintura, tendo sido utilizados por todas as escolas pictóricas ao longo da história (DOLLWET; SORENSON, 1985; LÓPEZ EIRE *et al.*, 2006; DIOSCÓRIDES, 1516; 2005; SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b; KÜHN, 1993). Conquanto não se observe o uso de verdes (e azuis) em pinturas que datam da pré-história, tem-se notícia de sua utilização desde a Antiguidade (CABRAL, 1996; CRUZ, 2000), com comprovada presença de malaquita e verdigris em pinturas murais romanas (CABRAL, 2001; DELAMARE *et al.*, 2002) e, em pinturas egípcias datadas a partir do aparecimento da escrita, onde são encontrados “[...] não só produtos naturais – malaquite, atacamite, paratacamite, crisocola, plancheite e sampleite – como ainda produtos sintéticos – verde egípcio e verdigris” (CABRAL, 1997, p. 21).

Segundo San Andrés *et al.* (2012b, p. 200), o tratado mais antigo a que se tem acesso contendo receitas para síntese é o *Liber de lapidis et latine cum brevis annotationibus*, de Teofrasto, do século IV a. C., seguindo-se o *De architectura libri decem*, de Vitruvius, escrito em 27 a. C. e, então, o *Naturalis Historia* de Caio Plínio Segundo, do séc. I d. C.

Dentre os primeiros verdes a serem utilizados destacam-se, efetivamente, a malaquita, um carbonato de cobre de cor verde e origem (normalmente) mineral ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), e o verdigris, um (grupo de) acetato(s) de cobre de origem sintética, de cor variando do verde ao verde azulado. Alguns outros são apontados, como o resinato de cobre e mesmo o proteinato de cobre encontrado em manuscritos iluminados portugueses – denominado verde-garrafa e sujeito a uma degradação peculiar⁷, distinta daquela que é característica do verdigris –, mas alguns afirmam que estes seriam apenas subprodutos dos acetatos originalmente sintetizados e utilizados, em decorrência da integração do pigmento na matriz orgânica do ligante utilizado para compor a tinta aplicada (SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b; BERG *et al.*, 2000; MIGUEL, 2012).

Com o recente avanço das Ciências da Conservação como área de pesquisa interdisciplinar, têm sido encontrados em artefatos artísticos outros pigmentos de cobre, como os sulfatos básicos

⁷ “As tintas verde-garrafa estão sofrendo de uma extensa degradação, como indicado por uma perda severa de coesão e adesão ao suporte. Não obstante, isto não afetou o brilho ou a intensidade do [seu] verde intenso (medidas de cor CIELAB, $L^*=35.75$, $a^*=-9.99$, $b^*=7.5864$). Parece ter afetado somente o componente invisível da tinta: o ligante. Além disso, contrariamente ao que comumente se observa em outros pigmentos à base de cobre aplicados sobre pergaminho, nas tintas verde-garrafa não há evidência da corrosão do pergaminho pelo cobre.” (MIGUEL, 2012, p. 65-66).

de cobre, por exemplo, cuja origem sintética ainda não foi detidamente estudada (GILBERT *et al.*, 2003; ARAÚJO, 2012; MELO *et al.*, 2014).

Em termos de cor e sua durabilidade, os verdes de cobre encontram-se entre os pigmentos mais instáveis utilizados pelo homem, e esta característica não era totalmente desconhecida. Pelo contrário, diversos autores chegam a mencioná-lo em suas obras. Por volta do século X, Teófilo diz que o “[...] verde de sal não é bom em livros” (THEOPHILUS, 1979, p. 38). No fim do século XIV, Cennino Cennini descreve o verdigris como “[...] bom à vista, mas não dura” (1933, p. 33). No fim do século seguinte, Leonardo da Vinci observa que a beleza do verdigris “[...] desaparece no ar se não envernizado imediatamente” (1947, p.83). Entre 1620 e 1640, De Mayerne escreveu em Londres que o verdigris, “[...] que só serve para esmaltar [cobrir, revestir], é inimigo de todas as cores, tanto que mata-as todas, especialmente azurite”, e chega a afirmar que “[...] mesmo se você trabalhar com um pincel que esteve em contato com verdigris antes, ainda que pareça limpo, ou se você colocar as cores em uma paleta na qual já houve verdigris antes, ele estraga tudo” (WOUDHUYSEN-KELLER, 1996, p. 65). Em 1635, o Manuscrito de Bruxelas, de Pierre Lebrun, diz que para se fazer um bom verde para esmaltar, deve-se usar o verdigris com um verniz que seja muito belo e brilhante, para que ele não desvaneça (MERRIFIELD, 1849, p. 813, que assinala que tanto Palomino quanto Leonardo da Vinci dão instruções no mesmo sentido), e vai além quando afirma: “Adiciona-se verdigris ao negro, seja de carvão, ou de fumo, para fazê-los secar, [mas] não deve ser usado senão nas sombras, pois *é um veneno na pintura, e faz com que morram todas as cores com as quais é misturado*” (MERRIFIELD, 1849, p. 823, sem grifo no original). E, em 1757, Pernety assim caracterizou-o:

Ver de gris: isto é venenoso para todos os animais bem para as cores; se se quiser usá-lo em pintura a óleo, deve-se usá-lo por si próprio ou no máximo misturado com preto. Ele arruína todas as cores e, mesmo que haja [apenas] um pouquinho na fibra da tela, ele pode estragar todas as cores que foram colocadas nela no processo de pintura (WOUDHUYSEN-KELLER, 1996, p. 65).

Mesmo assim, seu uso teve uma duração impressionantemente longa, o que se deve, provavelmente, à ausência de alternativas cromaticamente satisfatórias. É sempre possível produzir um verde por mistura de um amarelo com um azul e, de fato, esse artifício foi frequentemente adotado na prática artística, mas a cor ainda é menos saturada e menos luminosa que a obtida através do uso de um verde de cobre. É também possível utilizar um verde de natureza orgânica como o verde íris, obtido a partir de flores do gênero *Iris* ou talvez da família *Iridaceae*, processo

abundantemente descrito desde a época medieval em tratados técnicos, mas esta opção tampouco permite atingir a saturação cromática de um verde de cobre.

O uso dos verdes de cobre só cessou, derradeiramente, com a descoberta do verde viridian, um óxido de cromo sintetizado por Vauquelin no séc. XIX (VAUQUELIN, 1809). Não obstante, os objetos nos quais esses pigmentos foram aplicados guardam importância tanto histórico-cultural, como é o caso de mapas e documentos escritos, quanto estético-patrimonial, a exemplo das ricas iluminuras medievais (MURALHA *et al.*, 2012; HERMENS; TOWNSEND, 2009; KÜHN, 1993; CASANOVA, 2011).

Antes de passarmos ao exame dos diversos pigmentos que compõem o grupo, é preciso alertar para a falta de rigor com que é usado o termo *verdigris*. Derivado do inglês medieval *vertegrez*, que procede do *vert de Grice* (verde da Grécia em francês antigo), o significado do termo varia em função da época e do local, chegando a ser aplicado a qualquer produto resultante da corrosão de ligas de cobre ou que contenham cobre, ainda que quase sempre relacionados com a obtenção do pigmento e/ou sua preparação enquanto tinta, o que resulta em considerável inconsistência na sua utilização (SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b).

A depender do autor e até do contexto, por *verdigris* pode referir-se de forma específica e restrita ao acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ou a toda a família dos acetatos de cobre, ou ainda, não raro, a todo o universo de pigmentos verdes de cobre sintéticos (ou às complexas misturas e combinações que nele podem ocorrer), mas o acetato neutro de cobre é possivelmente o seu sentido mais comum. Mesmo modernamente há pouca precisão e até conhecimento a seu respeito. O dicionário Oxford, por exemplo, afirma que o *verdigris* “[...] consiste de um carbonato básico de cobre”⁸, o que denota confusão com a malaquita, que é um mineral ou o pigmento produzido a partir da moagem desse mineral, não um pigmento sintético.

Parte da imprecisão, contudo, deve-se à diversidade de receitas disponíveis para sua elaboração ou preparação, as quais, conforme os ingredientes e os procedimentos concretamente adotados, gera(va)m distintos produtos. Como afirma Scott, “[...] esses pigmentos *verdigris* eram às vezes complicadas misturas de compostos, o que é reconhecido na prática por declarações registrando o uso mais indicado para um determinado pigmento” (2002, p. 271). Os termos mais antigos equivalentes a *verdigris* em latim – *aerugo* (PLÍNIO, [séc. I]) ou *aeruco* (VITRÚVIO, 27 a.C.) – talvez pudessem até mesmo significar simplesmente “[...] qualquer produto de corrosão metálica” (EASTAUGH *et al.*, 2008, p. 8). Uma forte evidência nesse sentido é encontrada, com

⁸ “Verdigris”. Oxford Living Dictionaries: English. Disponível em: <<https://en.oxforddictionaries.com/definition/verdigris>>. Acesso em: 13 fev. 2015.

feito, no capítulo 19 do livro 33 da obra de Plínio, intitulado “Por que razões é dado ao ouro o maior valor”, especificamente no trecho em que afirma (sem sublinhado no original) que, “[...] além do que, mais que por qualquer outra razão, o ouro não está sujeito a nenhuma corrosão, nenhum *verdigris*, nenhuma emanção de qualquer tipo, seja que altere sua qualidade ou que diminua seu peso”, o que indica que o termo original utilizado – *aerugo*, neste caso – efetivamente admitia o sentido amplo de corrosão ou ferrugem, uma vez que não se produz *verdigris* em sentido estrito a partir de ouro, nem era essa a informação aqui transmitida por Plínio, o que é confirmado pelo que imediatamente se segue: “[a]lém disso, o ouro resiste firmemente à ação corrosiva do sal e do vinagre [...]”⁹. O mesmo é observado no texto grego de Dioscórides¹⁰.

Como o latim não era uma língua uniforme nem regulamentada por nenhuma espécie de entidade centralizada como academias de letras ou similares, esses vocábulos comportavam forte variação, crescendo-se *eruca*, *aeruginis* e outros – bem como o grego *Χαλκὸς ἐρυθρός* usado por Teofrasto e de *ίός* na versão grega de Dioscórides – além de serem combinados com adjetivações relativas a designações de origem e outras, observáveis em expressões como *rhodian aeruginem*, *cruda aerugo* e *aeruginis scolea* de Plínio ou *erugine rasa* e *aerugine scolecia* de Dioscórides; e até aqui sequer deixamos a Antiguidade (SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b; PLÍNIO, [séc. I]; LÓPEZ EIRE *et al.*, 2006; DIOSCÓRIDES, 1516; 2005¹¹).

Na Idade Média a difusão das receitas de verdes de cobre – ou a sobrevivência de documentos contendo-as – é ainda maior e há maior variedade de nomenclaturas: *viridis color cum salem* (cor verde com sal), *viride salsum* (verde de sal), *viride hispanicum* (verde espanhol), *viride*

⁹ Tradução livre a partir da tradução inglesa. No original: “*alia, quam dicemus, coacta. super cetera non robigo ulla, non aerugo, non aliud ex ipso, quod consumat bonitatem minuatur pondus. iam contra salis et aceti sucos*” (PLÍNIO, [séc. I], livro 33, cap. 19, acessível diretamente em: <http://penelope.uchicago.edu/Thayer/L/Roman/Texts/Pliny_the_Elder/33*.html>). Na tradução inglesa: “[a]nd then, more than anything else, gold is subject to no rust, no verdigris, no emanation whatever from it, either to alter its quality or to lessen its weight. In addition to this, gold steadily resists the corrosive action of salt and vinegar [...]” (PLÍNIO, 1893, livro 33, cap. 19, acessível diretamente em: <<http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus:text:1999.02.0137:book=33:chapter=19&highlight=verdigris>>). E na francesa, mais enxuta: “[d]e plus, ni rouille, ni vert-de-gris, il ne contracte rien qui en altère la qualité ou en diminue le poids.” (PLÍNIO, 1848-1850, livro 33, cap. 19, acessível diretamente em: <<http://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/livre33.htm>>).

¹⁰ O termo usado em grego, *ίός* (*íós*), que teria o sentido geral de *veneno*, adquiriu o sentido específico de *verdigris* e, ainda assim, manteve o sentido (menos específico) de *ferrugem* (CHANTRAINE, 1970, p. 466). Ratifica-o, ainda, o fato de, a duas receitas relacionadas com *verdigris*, intituladas respectivamente *ίός xystós* e *skōlex íós*, segue-se uma referente à ferrugem ou corrosão do ferro e seus usos medicinais, cujo título é *ίός sidērou* (*ίός σιδήρου*), traduzido como *orin de hierro* e *iron rust*, respectivamente, *i.e.*, ferrugem em sentido estrito: o resultado da oxidação do ferro (LÓPEZ EIRE *et al.*, 2006; DIOSCÓRIDES, 2005).

¹¹ É interessante notar que, diferentemente do que sucedeu com diversos textos clássicos, o trabalho de Dioscórides nunca foi redescoberto no Renascimento, porque, a rigor, nunca deixou de circular, no grego original ou traduzido para latim e árabe (VOS, 2010; DIOSCÓRIDES, 2000, p. xxix-xxxi).

grecom (verde grego), *viride romanicum* (verde romano), *viride rotomagensis* (verde de Rouen), sem contar, ainda, com as expressões em português, espanhol e francês antigos. Vê-las-emos ao cuidarmos, a seguir, dos vários tratados e respectivas receitas.

2.1 AS FONTES DE INFORMAÇÃO SOBRE SÍNTESE E PREPARAÇÃO

As informações acerca de técnicas artísticas, aí incluídos os processos de síntese de pigmentos e preparação de têmperas¹², circulavam com a mesma dificuldade – se comparadas com a realidade atual – que as demais informações à época, e essa transmissão tinha lugar muito mais frequentemente em função de cópias manuais feitas por não-praticantes que de escritas originais realizadas por autores efetivamente praticantes (CLARKE, 2010; 2013a).

Com efeito,

[é] um erro ver na receita a transposição fiel dos gestos do artesão. Entre a prática viva e o texto publicado se interpõem telas de filtragem que mudam regularmente a imagem. Em primeiro lugar, a prática artesanal é transmitida oralmente, de pai para filho, de mestre para aprendiz. Colocar por escrito é um feito de homens cultos, às vezes estranhos ao ofício (exceto, talvez, na iluminação). A coexistência, para o mesmo processo, de versões elaboradas (*Vollrezepte*) e de simples lembretes (*Kurzrezepte*) mostra a importância do não-escrito: aquilo que vem de si, e que torna o jeito particular, o segredo de fabricação, tudo isso é reservado para a exposição oral (HALLEUX, 2002, § 3).

E, de certa forma, a partir do momento em que a receita transcende a oralidade e passa a estar registrada fisicamente, sua existência se torna autônoma, sendo “[...] recopia[da] de manuscrito em manuscrito, seja o seu processo ainda aplicado ou não”. Um ponto crucial aqui consiste, justamente, naquilo que poderá vir a ser acrescentado à receita a cada cópia, pois, uma vez que essa tradição perpassa séculos ou mesmo milênios, cada copista, seja ele praticante ou não, deixa ‘sua marca’ no texto, quer através de uma interpretação (adequada ou não), do acréscimo ou supressão de ingredientes que julga (ou não) relevantes ou, ainda, modificando o processo original, o que acaba por contaminar, a cada nova escrita, aquela mesma receita (HALLEUX, 2002, § 4).

Isto se torna especialmente evidente quando se empreende a tradução química dos ingredientes na tentativa de se reproduzir tais receitas de forma historicamente informada. O sucesso da execução requer um trabalho paciente e minucioso, que envolve, na maioria das vezes,

¹² Uma têmpera consiste no resultado da preparação de um ou mais pigmentos e/ou corantes com um aglutinante (ex.: cola de pergaminho, clara de ovo, gema de ovo, goma arábica, cola de peixe, dentre diversos outros) para que aqueles possam ser aplicados ao suporte.

diversas idas e vindas em busca daquilo que se perdeu durante o processo – para Clarke, suas “[r]econstruções exigem interpretação e suposições embasadas quanto a quê o autor terá considerado desnecessário colocar por escrito” (2013b, p. 30). Além disso, em contraste com alguns poucos tratados unificados, a maioria desses manuscritos sobreviventes são compilações, que

[r]aramente demonstram uma intenção consciente de organizar as receitas em categorias coerentes, ainda que o fato de terem sido compiladas de manuscritos mais antigos inevitavelmente levasse a [que fossem formados] blocos de receitas sobre assuntos relacionados. A maioria deles carrega a característica de ter sido continuamente copiado ao longo dos séculos, com pouca percepção ou conhecimento técnicos (EAMON, 1994, p. 33).

Quer tenham efetivamente tido uma finalidade ou uso práticos ou não, as mesmas características gerais são percebidas por Clarke (2009, 2010, 2013a): tratados extensos e coerentes são exceções esparsas à regra de compilações de pequenas receitas; ainda que existam muitos manuscritos, alguns textos (*e.g.*, os de Teófilo e da família *Mappae clavicula*) exercem uma influência muito maior e seus conteúdos predominam nos demais (de importância secundária, portanto); e são quase desprovidos de magia, aspectos ritualísticos ou receitas impossíveis.

Por outro lado, contudo, esses textos constituem também uma categoria chamada de “literatura dos segredos” (FERGUSON, 1896; EAMON, 1994; 2004). Paralelamente à dimensão prática, tinham uma dimensão filosófica, posto que os domínios do conhecimento eram contínuos, com base na premissa de que a natureza seria “[...] um repositório de forças ocultas que poderiam ser descobertas usando-se as técnicas certas” (EAMON, 2004, p. 366) e, diferentemente dos tratados dedicados à magia e outras artes imateriais, esses livros de segredos seriam baseados em experiências concretas, testadas. Sem embargo, é possível objetar que a tradição das receitas é muito antiga e tem raízes fortemente entranhadas na alquimia, que, por sua vez, sempre atribuiu declaradamente às transformações da matéria que operava um caráter instrumental em relação ao seu objetivo, que seriam transformações do espírito: transformar metais vis como o chumbo em metais nobres como o ouro consiste em tornar o feio, belo. Os segredos, portanto, continham certamente uma dimensão (textual) oculta, que permitia transmitir conhecimentos de natureza espiritual (não necessariamente religiosa) por ordens maçônicas, sufis, franciscanas e outras filosóficas e/ou religiosas, sem que essa transmissão fosse aparente para terceiros – o que até hoje pode ser uma questão de vida ou morte, e o era, especialmente na Idade Média (SHAH, 1964). Ignorando, porém, toda essa possível dimensão espiritual dos segredos – ainda mais porque “[...] é

extremamente difícil distinguir [o que seria] uma receita técnica de uma receita alquímica (HALLEUX, 1981, p. 29, *apud* CLARKE, 2013b, p. 18) e, ainda, porque “[...] a preocupação com o oculto era – ao menos para a maioria dos intelectuais dos séculos XIV e XV – científica, não o contrário” (CLARKE, 2013a, p. 49) –, é certo que essa tradição (de receitas e ensinamentos práticos) tem uma origem muito antiga.

Escritos contendo instruções sobre tecnologia artística são provavelmente tão antigos quanto a própria escrita, sendo os primeiros registros escritos de que se tem conhecimento, na Mesopotâmia de aproximadamente 3.400 a.C., listas de materiais e, em seguida, de receitas para manufatura de materiais vítreos coloridos (séc. XVII a. C.) e corantes (séc. VII a.C.), por exemplo, e esses textos atendem mesmo aos padrões modernos do que consideramos uma receita: “[...] têm um título, listam ingredientes e quantidades, apontam processos e manipulações tais como misturas e preparação do forno, e descrevem que sinais indicam que o produto final está pronto [e] contêm pouco que pareça mágico ou místico” (CLARKE, 2013b, p. 10).

Existem, portanto, cadeias de transmissão de receitas desde então, expandindo-se ou separando-se conforme eventos históricos de toda ordem, como estabelecimentos e rompimentos comerciais, guerras, aproximações e distanciamentos políticos, conflitos religiosos, etc. Receitas assírias, por exemplo, parecem estar comprovadamente na raiz de textos químicos gregos antigos e, subsequentemente, de textos medievais, encontrando-se ramificações em papiros egípcios. Clarke (2001, p. 27) apresenta um esquema simplificado da provável relação entre os principais textos conhecidos (Figura 2.1):

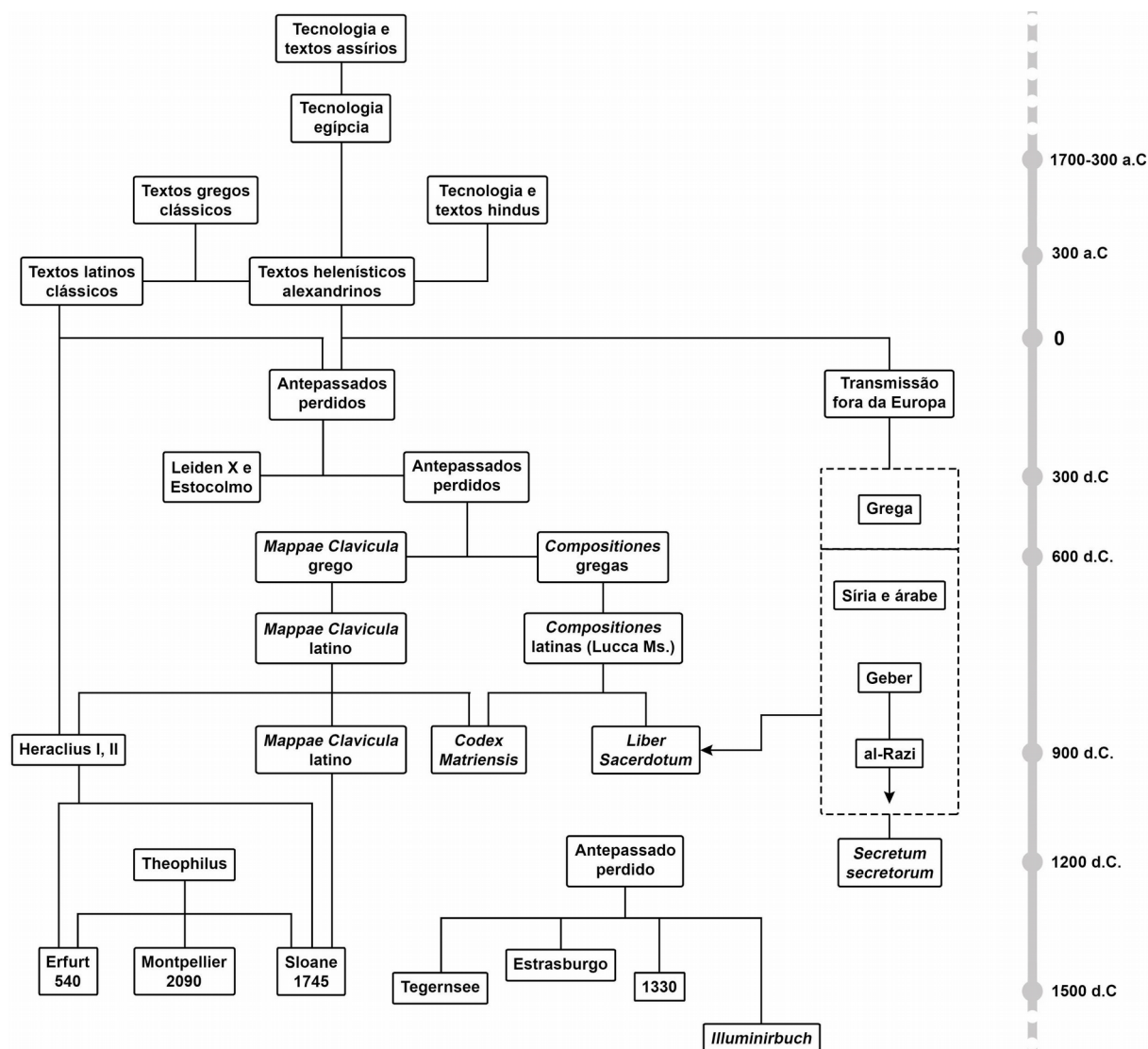


Figura 2.1: árvore da transmissão de tradições de receitas (CLARKE, 2001, p. 27, tradução livre).

O texto verdadeiramente alquímico mais antigo há de ser o *Physika kai Mystika* (traduzível como “Assuntos Físicos e Místicos”), datado entre os séculos II e III a.C., e que é parcialmente reproduzido nos papiros de Estocolmo e Leiden X, escritos em grego e oriundos do Egito, datados do séc. III a. C., e noutros fragmentos. Ambos se dedicam principalmente a trabalhos com pedras e referem ingredientes com denominações de origem geográfica pertencentes a toda a região mediterrânica (ex.: cobre do Chipre, sal da Capadócia, etc.), sendo as receitas, tal como aquelas assírias, “[...] curtas e concisas, com pouco material explicativo, e desprovidas de mágica” (CLARKE, 2013b, p. 15). O primeiro deles chega a registrar receitas de verdigris e o segundo contém trechos do clássico de Dioscórides (dentre outros conteúdos variados, como receitas para

tingimento de lã e linho e para remoção de escrita [para reaproveitamento] de papiro), o que atesta não só a existência como a longevidade dessas tradições. Há comprovadamente recepção textual pela família de manuscritos *Mappae clavicula* (que herda também influências de Teofrasto, Dioscórides, Plínio e Vitrúvio, além de incorporar tradições orais da Itália e de outros locais), cujo sobrevivente mais antigo é o Ms. Lucca, escrito na Itália entre os séculos VIII e IX (SMITH, C.; HAWTHORNE, 1974), e composto ainda por manuscritos dos séculos IX a XII oriundos do norte dos Alpes, além de textos-testemunhas como o *Codex Matritensis 19* da Biblioteca Nacional da Espanha, do século XII, e fragmentos espalhados por mais de oitenta manuscritos do século IX ao XV (EAMON, 1994; CLARKE, 2013b).

Nessas condições, utilizar uma receita isolada para fundamentar uma análise ou uma reconstituição não faz sentido. É preciso constituir séries, tão repletas quanto possível, e no interior dessas cadeias considerar minuciosamente as semelhanças e diferenças, reconstituir a estrutura operatória fundamental (*ur-rezept*) e criar o estema¹³ dos seus estados sucessivos. (HALLEUX, 2002, § 5)

Não obstante ser uma recomendação válida e rigorosa, a produção de estemas – em sentido estrito ou original, *i.e.*, árvores genealógicas de manuscritos – não foi, contudo, a estratégia adotada neste trabalho. Sendo este o estudo de um pigmento ou grupo de pigmentos específico, foi analisada uma quantidade razoável de manuscritos distintos, dos quais se extraiu somente aquelas receitas consideradas relevantes. Confeccionar as árvores genealógicas de todos os tratados examinados demandaria uma alocação de recursos, tempo incluído, incompatível com a execução do projeto formulado e terminaria por constituir uma tese de doutoramento distinta, que seguramente não se dedicaria a satisfazer os mesmos objetivos. Em vez disso, adotou-se a sugestão de Clarke, quando, referindo-se à família de manuscritos *Mappae clavicula* e a multitudine de influências (ou simples coincidência ou similaridade) com outras fontes escritas geograficamente próximas ou até longínquas, diz que, “[a]té que a hercúlea tarefa de produzir um estema dessas receitas seja completada, pode ser útil pensar em termos de um super-corpus consistindo de todas as receitas individuais, das quais subconjuntos são observados em manuscritos individuais” (2013b, p. 25).

Com muita propriedade, há profusas discussões acerca do público-alvo de cada um desses

¹³ Um *stemma codicum* (do latim *stemma*, que significa “pedigree”, “geneograma”, “árvore genealógica” + *côdicum*, forma plural genitiva de *côdex*, que tem o sentido de “livro”, “manuscrito”, “código”), no singular (ou *stemata codicum*, no plural), é a árvore genealógica dos manuscritos fonte – ou “testemunhas” – de um determinado texto. A expressão foi aportuguesada no termo estema, usado com esse sentido. Para discussão dessa terminologia no seu contexto de origem (o da *crítica textual*), cf. Sobral (2016).

documentos contendo receitas, ora sendo atribuídos à intenção de uso prático nos *scriptoria*, ora à de informar eruditos. O cruzamento dessas classificações com os indícios a respeito da perícia ou conhecimento prático do(s) compilador(es) ou copista(s) produziria uma complexa matriz capaz de fornecer uma espécie de ‘índice de confiabilidade’ na relevância histórico-prática de uma dada receita. Contudo, dada a errática circulação histórica e geográfica desses textos e o grau relativamente alto de estimativas necessário a essas classificações, optamos, ao invés, por atribuir a todas as fontes igual pertinência, assumindo-as como igualmente relevantes em termos de prática histórica, ainda que isto permaneça sujeito a revisão ou refinamento posterior.

Foi efetivamente utilizado nesta tese um conjunto de fontes escritas formado a partir dos seguintes critérios, aplicados sucessivamente:

- *Acessibilidade*: foram inicialmente considerados apenas os textos relativamente aos quais constatou-se a existência e disponibilidade de edição e, sempre que fosse o caso, de tradução para língua inglesa ou latina moderna; secundariamente, foi considerada a qualidade da edição e/ou tradução;
- *Temporalidade e localidade*: como os artefatos selecionados para análise datam do séc. XII ao XVIII, foram selecionados tratados numa linha temporal aproximada àquela, porém com seu início ligeiramente deslocado para abranger um período anterior, dado ser razoável assumir que os artistas não podiam executar receitas que ainda não estivessem em circulação; adicionalmente, incluiu-se um bem mais antigo, datado do século I, pelo seu caráter excepcional; e restringiu-se o escopo territorial ao continente europeu ocidental-meridional;
- *Pertinência*: foram então analisados os textos filtrados pelo segundo critério e afinal selecionados apenas aqueles que efetivamente apresentaram receitas potencialmente relevantes para o escopo do estudo; posteriormente, foram acrescentados outros mais recentes, pertencentes aos séculos XVII e XVIII, descobertos em função da pesquisa relativa ao código cromático usado na cartografia francesa-espanhola-portuguesa. Estes últimos, todavia, contêm apenas receitas de têmperas usando verdigris, não do pigmento em si – assumem que ele será adquirido –, mas os mantivemos em função desse registro da utilização e da ordem de aplicação das cores e seus respectivos significados (cf. 2.2.1, adiante).

Formou-se, assim, um total de 21 fontes, que são a seguir apresentadas, em ordem cronológica, com um resumo das receitas de pigmentos consideradas relevantes no âmbito deste estudo:

1 *De materia medica*, de Pedanio **Dioscórides** (séc. I: 50-70 d. C.)

Nome latino traduzido do grego *Περὶ ὕλης ἰατρικῆς*, consiste numa farmacopeia herbal, que registra principalmente plantas – centenas delas, mas também algumas dezenas de animais e de minerais – e os remédios ou tratamentos que delas podem ser feitos: suas propriedades medicinais, os usos delas decorrentes e as formas de preparação, além de precauções contra adulterações quando se faz necessário adquiri-las comercialmente em vez de simplesmente colhê-las. Os minerais são referidos normalmente em função de sua origem geográfica. “O aspecto único do método de apresentação de Dioscórides era que ele listava as plantas não alfabeticamente por nome, como faziam muitos herbários, mas em grupos com ações farmacológicas similares sobre o corpo, listando juntos tipos de plantas como aquelas com propriedades sedativas ou anti-inflamatórias.”, ainda que não tenha seguido esse sistema de forma consistente ou universal (NORTON, 2006, p. 218-220).

Foram consultadas três versões: em caráter preferencial, uma em espanhol, formada por tradução e anotações de equipe da Universidade de Salamanca (LÓPEZ EIRE *et al.*, 2006), que parte daquela que seria a melhor edição moderna, a de Wellmann^{14,15,16}, a qual não corresponderia em si mesmo a nenhum manuscrito concreto, mas a uma tentativa de reconstruir o que seria um texto completo a partir da comparação de diversos manuscritos; outra, a mais moderna em língua inglesa (DIOSCÓRIDES, 2005), traduzida por Lily Beck, também tomando a edição de Wellmann como base; e uma em latim, por Ioanne Ruellio, de 1516.

O fato de ser um texto com propósitos terapêuticos, não propriamente artísticos, e, ainda assim, conter receitas de materiais com uso artístico, atesta a longa proximidade entre artistas, alquimistas, médicos, e apotecários (farmacêuticos). Na Idade Média, inclusive, as drogas medicinais eram chamadas *pigmenta* e, o apotecário, *pigmentarius*, com quem “[...] o pintor, o iluminador, o médico e o alquimista vão se abastecer” (HALLEUX, 2002, § 7), tanto porque eram os fornecedores tradicionais de materiais considerados pequenos mas de alto valor, quanto porque diversas substâncias de uso artístico tinham também função medicinal, chegando os pintores e os

¹⁴ WELLMANN, Max (Ed.). *Pedanii Dioscuridis Anazarbei de Materia medica libri quinque. Volumen I quo continentur libri I et II.* Berlim: Weidmannos (Berolini), 1907. Disponível em: <<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6226074d>>. Acesso em: 19 mar. 2015.

¹⁵ WELLMANN, Max (Ed.). *Pedanii Dioscuridis Anazarbei de Materia medica libri quinque. Volumen II quo continentur libri III et IV.* Berlim: Weidmannos (Berolini), 1906. Disponível em: <<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6228793s>>. Acesso em: 19 mar. 2015.

¹⁶ WELLMANN, Max (Ed.). *Pedanii Dioscuridis Anazarbei de Materia medica libri quinque. Volumen III quo continentur liber V.* Berlim: Weidmannos (Berolini), 1914. Disponível em: <<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6254651p>>. Acesso em: 19 mar. 2015.

apotecários a pertenceram à mesma corporação de ofício em alguns contextos (CLARKE, 2010, p. 47).

Concretamente, Dioscórides apresenta, primeiramente, um conjunto de pequenas ou breves receitas de pigmentos (§ 5.79.1 e seguintes), por suspensão, imersão ou aspersão¹⁷ – exceto pela última alternativa ali fornecida, que consiste em apenas molhar com vinagre o metal, aqui sempre latão, não cobre puro – e quase todas com vinagre, mas também menciona o uso de “casca de uvas” ou “bagaço de vinho”, a depender de como se traduza. E, em § 5.79.6 e seguintes, uma receita que chama de verdigris “vermicular”¹⁸, com uso de alúmen, e sal mineral ou sal marinho (ou, em último caso, salitre). Além do tradicional vinagre como ingrediente, menciona o benefício de usar-se uma mistura de um terço de vinagre e dois terços de “urina de menino” (ou talvez “de criança”; informações desse nível de sutileza, como a existência ou inexistência de uma especificação de sexo, são dificilmente preservadas em sucessivas traduções); ensina como “queimar” o verdigris; lista os usos terapêuticos e respectivas formas de uso; hierarquiza a qualidade dos tipos abordados (sintéticos, minerais, queimados); e explica como são feitas as adulterações comerciais mais comuns e como identificá-las.

2 *Naturalis historia*, de Caio **Plínio** [Segundo] (séc. I: 77-79 d. C.)

Trata-se de uma obra monumental, dividida em 37 livros organizados em 10 volumes, com pretensão de universalidade temática, tendo por seu assunto “o mundo” ou “a vida”, aí incluída, portanto, a arte, a medicina e o trabalho com metais, temas em cuja interseção costuma localizar-se receitas de pigmentos verdes de cobre. Embora estivesse também preocupado com o passado, o termo “história” não estaria no título nesse sentido apenas, antes significando “pesquisa” ou “conhecimento”, de forma que talvez o título seja melhor traduzido como “pesquisa sobre a criação”, “conhecimento sobre o mundo” ou expressão de magnitude e abrangência equivalentes. Plínio oferece uma multitude de informações, de forma crítica, refere suas fontes e dá ao texto alguma estrutura, ainda que ela não sirva para efetivamente conformar o seu conteúdo: após um

¹⁷ Denominamos receitas de *suspensão* aquelas em que o cobre fica suspenso sobre o vinagre ou outra fonte de ácido acético e outros eventuais ácidos, sofrendo a ação corrosiva dos vapores e do oxigênio atmosférico, em contraste com o segundo tipo, em que a corrosão decorre da *imersão* do cobre no líquido utilizado. Algumas receitas terminam por se enquadrar em ambas categorias, quando a fonte de cobre é o próprio recipiente, ou quando indicam o uso de uma grande quantidade de vinagre ou similar e a imersão das fontes de cobre mas também prescrevem um tempo consideravelmente longo, presumivelmente suficiente para a gradativa evaporação. Há, por fim, um terceiro tipo, menos frequente, de *aspersão*, que consiste em apenas molhar ou borrifar o cobre com vinagre ou outra fonte de ácidos.

¹⁸ Do grego *skōlex iós* (σκώληξ iós), que alude à aparência de pequenos vermes.

primeiro livro consistindo num catálogo de fontes, seguem-se dois grupos de dezoito livros, sendo supostamente o primeiro relativo à natureza e o segundo à relação do homem com a natureza, mas “[...] não se deve ficar surpreso ao encontrar uma descrição de navegação no livro sobre horticultura (afinal, velas são feitas de linho).” (LENDERING, 2017, sem grifo no original).

Foram consultadas a versão em latim transcrita por William P. Thayer, com base no texto estabelecido por Karl Mayhoff e editado por Teubner (contínua e longamente revisado por Thayer) (PLÍNIO, [séc. I]); a tradução inglesa de John Bostock e Henry Thomas Riley editada pela Universidade de Tufts, preferencial (PLÍNIO, 1893), e a tradução francesa de Émile Littré editada por Remacle (PLÍNIO, 1848-1850).

Plínio dedica os capítulos 26 e 28 do livro XXXIV ao verdigris¹⁹. Guarda semelhança a Dioscórides, primeiro afirmando que pode ser retirado, já formado, de fontes minerais e, em seguida, dando receitas igualmente curtas de suspensão, de imersão e de aspersão, formas de identificar adulterações, recomendação de “queimá-lo” para uso e armazenamento, e informações sobre usos terapêuticos, mas parece menos detalhado ao fazê-lo. Depois de tratar, no capítulo 27, de um colírio que toma o verdigris como ingrediente, dá, no capítulo seguinte, uma receita de verdigris vermicular, que é comparável à de Dioscórides e começa assim: “[h]á um outro tipo de verdigris que se chama ‘scolex’ [...]” (ver nota 18, p. 24, acima).

3 *De coloribus et artibus romanorum* (Erácio e pseudo-Erácio; séc. VIII-XIII)

É atribuído a um suposto Erácio, mas não há informações sobre ele, nem sequer se não seria fictício, pois parece ser o caso de duas autorias distintas: das três partes, as duas primeiras são em verso e que recuperam práticas antigas em diversos domínios artesanais (corantes, vidro, marfim, etc.), *i.e.*, práticas clássicas em vez de propriamente medievais, e uma terceira, mais interessante, é composta de adições ulteriores, em prosa, dedicada à preparação e utilização de têmperas, e teria outro autor, comumente referido como pseudo-Erácio. Justamente em razão dessa justaposição, a datação não é evidente. Tanto Giry²⁰ quanto Schlosser²¹ datam aquele núcleo inicial do século X, e este último defende terem sido escritos na Itália e terem os acréscimos origem

¹⁹ Acessíveis diretamente na versão inglesa consultada em: <<http://data.perseus.org/citations/urn:cts:latinLit:phi0978.phi001.perseus-eng1:34.26>> e <<http://data.perseus.org/citations/urn:cts:latinLit:phi0978.phi001.perseus-eng1:34.28>>; e, na francesa: <<http://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/livre34.htm>>.

²⁰ GIRY, A. Notice sur un traité du moyen age intitulé “De coloribus et artibus romanorum”. *Bibliothèque des hautes études*. 1878, p. 209-227.

²¹ SCHLOSSER, J. *La literatura artistica. Manual de fuentes de la historia de la historia moderna del arte*. 3ª ed. Atualização por Otto Kurz; acréscimos por Antonio Bonet Correa. Madri: Cattedra, 1976. (Primeira edição alemã: Vienna, 1924).

francesa no séc. XIII (MUÑOZ VIÑAS, 1998). Mas o estudo mais recente e crítico dedicado a este texto, feito por Chiara Garzya Romano (ERACLIO, 1996), propõe que Eráclio seria do nordeste da Itália do séc. VIII, mais precisamente de Veneza, enquanto o texto em prosa acrescido aos seus versos teria alcançado a forma atualmente conhecida entre os séculos XII e XIII, em parte no norte da França e na Inglaterra.

Há uma versão incompleta, hoje presente no British Museum (Ms. Egerton 840 A), e uma mais completa, contida no Ms. Lat. 6741 da Biblioteca Nacional Francesa. Em 1845, Merrifield recebeu do governo britânico a missão de coletar no norte da Itália manuscritos relacionados com técnicas de pintura. Inicialmente voltada somente para a pintura a óleo praticada pelos italianos, seu escopo terminou por se alargar consideravelmente. Ao recorrer ao manuscrito a partir do qual Lessing, Hendrie e Escalopier prepararam suas edições da obra de Teófilo, Merrifield teria nele encontrado diversos outros conteúdos de interesse (MUÑOZ VINAS, 1998), afinal publicados sob a rubrica “manuscritos de Jean Le Begue” em seu livro (MERRIFIELD, 1849, p. 1-321), sendo esta a versão aqui utilizada do texto de Eráclio (p. 166-257), bem como de outros abaixo identificados²².

Esse Ms. Lat 6741 da BNF consiste de uma transcrição que teria sido feita em 1431 por Jean Lebègue (1368-1457) – Secretário da Chancelaria Real Francesa que chegou a supervisionar a iluminação de manuscritos – de diversos textos selecionados anteriores, cujos autores e datas são indicados, variando entre 1382 e 1422, e também cópia credível de materiais anteriores a esse período, como os textos de Teófilo e do próprio Eráclio, acrescidos de uma introdução e um glossário pelo próprio Lebègue (CLARKE, 2009; MERRIFIELD, 1849). Contudo, Villela-Petit (2006), examinando-o com mais atenção, conclui que as contribuições de Lebègue se restringem a algumas anotações complementares, dois colofões e ao acréscimo de uma única receita (§ 303 bis), sendo a responsabilidade pela maior parte do trabalho – a saber: “a integridade do trabalho de compilação, a redação da tabela de sinônimos (um elemento quase autônomo) e de uma tabela incompleta revisando os títulos das receitas” (p. 168) – de Giovanni Alcherio, milanês que pertencia a uma família de mercadores com negócios em Milão (Itália) e Paris (França), cujo nome aparece latinizado como Johannes Archerius, Alcherius ou Alcerius²³. Homenageando o resultado

²² Villela-Petit informa que “uma transcrição/tradução anotada [já] completada está atualmente em preparação para publicação” (2006, p. 167), mas não temos notícia da aparição dessa edição.

²³ Para detalhes sobre Alcherio: (1) Villela-Petit (1999; 2006); (2) o estudo que contém a proposição seminal sobre essa diferenciação Lebègue-Alcherio) TOSATTI SOLDANO, Bianca Silvia. La ‘Tabula de vocabulis sinonimis et equivocis colorum’, ms. lat. 6741 della Bibliothèque Nationale di Parigi in relazione a Giovanni Alcherio: Ipotesi su un protagonista della trasmissione delle fonti di tecniche pittoriche tra Milano e Parigi ai primi del Quattrocento, con qualche nota bibliografica sulla trattatistica tecnico-artistica medioevale. ACME: Annali della Facoltà di Lettere e Filosofia dell’Università degli Studi di Milano, v. 36,

dessa análise de Villela-Petit mas mantendo também a designação pela qual esse manuscrito é atualmente ainda conhecido, referimo-nos a ele como Lebègue-Alcherio.

Erácio apresenta uma receita de verde de mel, por imersão-suspensão, em que não chega a explicitar que o recipiente usado é de cobre (§ XI do Primeiro Livro; MERRIFIELD, 1849, p. 194-195), uma receita de verde de mel e sal por suspensão (§ XXXVIII do Terceiro Livro; p. 236-237) e uma terceira, de verdigris simples, por imersão-suspensão (§ XXXIX do Terceiro Livro; p. 238-239).

4 *Schedula diversarum artium*, de **Teófilo** (sécs. XI-XII)

Possivelmente a obra mais importante em termos de instruções técnicas sobre artes e ofícios medievais na Europa setentrional e central, por ser estruturado logicamente, não apenas um conjunto de receitas, além de ficar caracterizado seu autor como um praticante, o que qualifica sua composição. Há vários manuscritos deste texto, os mais antigos e completos são os que se encontram em Viena (National Bibliothek, Ms. 2527, que leva o título *De diversis artibus*), Wolfenbüttel (Wolfenbüttel Herzogliche Bibliothek, Gudeanus Lat. 2º 69, em cujo prefácio está a expressão *Schedula diversarum artium*, nome popularizado por Lessing em sua transcrição de 1774) e Londres (British Museum, Ms. Harley 3915). Tanto os estudos mais recentes, de Dodwell (THEOPHILUS, 1961) e Hawthorne e Smith (THEOPHILUS, 1979), quanto análises paleográficas apontam no sentido de os manuscritos de Viena e Wolfenbüttel terem sido elaborados no início do séc. XII. Alguns manuscritos têm acréscimos posteriores que mencionam o autor como sendo “Theophilus qui est Rugerus”. Em razão disso, apesar de não haver consenso, o nome “Rugerus” e o pseudônimo “Presbítero Teófilo” têm sido atribuídos ao monge beneditino Rogério de Helmarshausen, abadia na região de Hesse (Alemanha) para a qual foi transferido em 1107. Rogério era ourives e artista de metais, o que coincide com a diferença de perícia demonstrada entre a primeira seção, dedicada à pintura, que seria apenas “confiável”, e as duas demais, que tratam de trabalhos em vidro e metal e nas quais fica evidenciada uma efetiva familiaridade com a prática desses ofícios. Clarke sugere que simplesmente enxergar o texto como uma compilação, como é muitas vezes o caso, é suficiente para resolver as aparentes contradições em termos de datação e experiência prática do autor (MUÑOZ VIÑAS, 1998, p. 116-117; CLARKE, 2011, p. 56-

p. 129–187, 1983; (3) TOSATTI SOLDANO, Bianca Silvia. Trattati medievali di tecniche artistiche. Milano: Jaca Book, 2007. (Storia dell’arte, 33), especialmente cap. VII: “Giovanni Alcherio e Jean Lebègue, Imprenditori artistici tra Milano e Parigi intorno al 1400” (p. 129-148); (4) e OUY, Gilbert. Jean Lebègue (1368-1457), auteur, copiste et bibliophile. In: CROENEN, Godfried; AINSWORTH, Peter F. (Ed.). Patrons, Authors and Workshops: Books and Book Production in Paris around 1400, Louvain, Paris, Dudley: Peeters, 2006, p. 143–171. (Synthema, 4).

57). A versão consultada foi a editada por Hawthorne e Smith (THEOPHILUS, 1979).

Teófilo apresenta duas receitas de verde de cobre, chamadas “verde de sal” (*viride salsum*), que emprega mel e “sal calcinado” (THEOPHILUS, 1979, p. 41, § 35); e “verde espanhol” (*viride Hispanicum*), uma receita de verdigris simples por aspersão (*ibidem*, § 36).

5 *Mappae clavicula* (séc. IX-XII)

A primeira menção ao manuscrito de que se tem notícia – com esse título – é feita em 821-822 num catálogo da Abadia Beneditina de Reichenau (Alemanha), sob o nome *Mappae clavicula de efficio auro*, manuscrito do qual não resta senão um fragmento na biblioteca do mosteiro canônico agostiniano Klosterneuburg (Áustria). Datando do séc. IX, esse fragmento seria “virtualmente contemporâneo” do manuscrito de Lucca (*Compositiones ad tingenda*, Biblioteca Capitolare Feliniàna, Codex 490, fólhos 211v., 217f.-231f. [CLARKE, 2013^a]). Mas, como “[...] apenas quatro das dezessete receitas no fólho 1 estão em Lucca, enquanto todas elas estão nas versões do *Mappae clavicula* dos séculos X e XII”, parece tomar corpo a conclusão pela anterioridade deste, ao passo que “[...] o fato de Lucca estar incluído no *Mappa*, e não o contrário, sugere, como é óbvio, que o *Mappa* seja uma compilação posterior, embora Lucca possa talvez ser um excerto de uma obra maior”, de forma que não é possível afirmar muito além do fato de ambas tradições existirem na Europa ao raiar do século IX, uma ao sul e outra ao norte dos Alpes (SMITH, C.; HAWTHORNE, 1974, p. 4; HALLEUX, 2002).

Felizmente, o texto pode ser conhecido através de algumas versões que sobreviveram, das quais se destacam o Ms. 17 da Biblioteca Humanista de Sélestat (França), o mais antigo deles, datado do fim do século X, e o Ms. Phillips 3715 do Museu de Vidro de Corning (Estados Unidos), o mais completo, atribuído ao século XII, cuja tradução foi a utilizada (PHILLIPPS, 2012). Originalmente escrito no norte da Europa no séc. IX ou X, terá sido expandido no séc. XII com vários acréscimos. Um conjunto de instruções técnicas relacionadas com a elaboração de pigmentos, conhecido como *De coloribus et mixtionibus* (DCM), destaca-se como elemento dentro do *Mappae clavicula* e tem sua própria história de transmissão textual. Segundo Halleux, o título *Mappae clavicula* seria absurdo, pois significa algo como “a pequena chave para o guardanapo”, deturpação que provavelmente se deveu a uma confusão entre χειρόμακτρον (*kheirómaktron*, termo que significa guardanapo) e χειρόκτητον (*kheirókmēton*, que significaria *tour de main*, expressão francesa que em português não encontra equivalente direto mas significa habilidade, aptidão, destreza ou mesmo “jeitinho”). Isto é consistente com o fato de que algumas das trezentas receitas que compõem o seu núcleo, plausivelmente formado por volta de 600 d. C., são rastreáveis até

textos clássicos mais antigos e aos papiros técnicos gregos de Estocolmo e Leiden X (HALLEUX, 1989; 2002; MUÑOZ VIÑAS, 1998; CLARKE, 2009, 2013a).

A tradução de Smith e Hawthorne (1974) foi a versão adotada. Nela foram identificadas seis receitas relevantes de pigmentos, algumas delas com atribuição de origem com nomes geográficos (como visto em Erácio), como verde bizantino (verdigris simples por imersão; p. 27, § v) e verde de Rouen (que faz uso de sabão como ingrediente; p. 27, § vi). Estas receitas localizam-se após o primeiro *incipit*²⁴ (de um total de três²⁵), pertencendo a um grupo de onze capítulos que está presente (mas não numerado) no manuscrito Phillipps-Corning mas ausente do manuscrito de Sélestat, caracterizando-o como um conjunto compilado separadamente pelo copista responsável por essa versão do século XII, que lida apenas com pigmentos e com mais clareza que a maioria das demais (SMITH, C.; HAWTHORNE, 1974, p. 26). As outras quatro são com sal por aspersão (p. 38, § 80), por suspensão com mel e “a urina de um homem” (p. 41, p. 96), e simples por suspensão (p. 42, § 106; p. 61, § 221-D).

6 *De coloribus faciendis*, de Pietro Di Sant **Audemar** (sécs. XIII-XIV)

Exceto que Merrifield acredita ser originado do norte da França, por indícios filológicos, pouco se sabe sobre o autor. Parte das receitas coincide com o *Mappae clavicula*, o primeiro livro de Teófilo ou o Ms. Sloane 1754. A única tentativa de datação conhecida é a de Eastlake²⁶, que toma como principal (talvez único) fundamento a relação com o *Mappae clavicula*, mas Merrifield põe em causa esse argumento, afirmando que não é improvável que as receitas venham de um original comum a ambos, possivelmente bem conhecido à época ainda que para nós seja inteiramente ignorado (MERRIFIELD, 1849, p. 112-113). Faz parte do manuscrito de Lebegue-Alcherio (fólios 52-64), tendo Merrifield realizado a única transcrição conhecida (1849, p. 116-165).

Audemar apresenta sete receitas de pigmentos verdes de cobre, sendo uma com sal e sabão

²⁴ Palavra latina comumente utilizada para indicar o início do texto em manuscritos medievais, que pode ser compreendida como “Aqui começa...”, correspondente à terceira pessoa do singular do tempo presente do verbo *incipere* (iniciar, principiar) (SOUKHANOV; WATKINS, 2006). Da mesma forma, o termo *explicit* assinala o encerramento do texto no manuscrito, “provavelmente uma redução de uma frase latina mais antiga tal como *explicitum est volumen* (‘o livro foi completamente desenrolado’), um resquício da forma de livros em rolo usado no Ocidente até que o formato códice fosse adotado, por volta de 300 d. C.” (INCIPIT, 1999). Como são (relativamente) independentes do texto, transcrições e traduções costumam transformá-los em meras notas, imprimir em outra cor, ou de outra forma separá-los do texto em si, não sendo raro serem simplesmente omitidos.

²⁵ Há um segundo abrindo o prólogo e um terceiro introduzindo a lista (incompleta) de capítulos que precede o primeiro capítulo (SMITH, C.; HAWTHORNE, 1974, p. 26).

²⁶ Materials for a History of Painting in Oil, p. 45, *apud* MERRIFIELD, 1849, p. 112.

(MERRIFIELD, 1849, p. 116-120, § 150-151), uma simples por suspensão (p. 120, § 152); verde “grego ou comum” por suspensão (p. 124, § 155); verde rotomagensense, gentílico relativo a Rouen (com sabão, por suspensão) (p. 124-126, § 156); verdigris “para escrita” (com mel, secando ao sol) (p. 126, § 157); verde com latão e urina ou vinagre por suspensão (p. 126, § 159); e uma receita das mais complexas envolvendo alúmen (p. 126-128, § 160). Indica ora cobre, ora latão, ora ambos indistintamente, e dá incidentalmente receitas de vinagre (§ 151) e de têmperas (§§ 151, 152, 159). A receita de cor verde “para escrever” ensina a produção do pigmento e, de forma ininterrupta, uma espécie de têmpera do verdigris que funciona também como receita de “purificação”²⁷ (p. 122, § 153), havendo também esse intuito em § 160.

7 Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum (Ms. Sloane 1754; séc. XIV)

Está contido no Ms. Sloane 1754 do Museu Britânico (fls. 142v. a 149f.) e volta-se primordialmente para a confecção de pigmentos e a iluminação e pintura. Presume-se ter sido compilado no final do séc. XIV, provavelmente na França. Tem coincidências ou semelhanças com os manuscritos de Eráclio e Audemar. Não obstante, tendo sido escrito não muito antes do fim do século XIV, é importante por ser um dos últimos tratados puramente medievais que lida com os aspectos técnicos da iluminação. Foi usada a tradução para o inglês publicada por Thompson Jr. (1926).

Possui receitas de verdigris simples por suspensão (p. 295), verde de Rouen com sabão também por suspensão (p. 295), verde com mel por imersão-suspensão (p. 297), verdigris simples por imersão (p. 297), e verdigris simples por suspensão com têmpera-purificação (p. 303).

8 De diversis coloribus, de Giovanni Alcherio (séc. XIV-XV: 1398-1411)

Pertencente ao manuscrito Lebègue-Alcherio, publicado por Merrifield (1849, p. 280-321), corresponde às receitas que o milanês Giovanni Alcherio teria registrado do que lhe fora dito por Antonio di Compendio, um experiente iluminador italiano ancião. Foi escrito em 1398 e, em 1411, ao retornar a Paris, corrigido e expandido com uma receita adicional pelo próprio Alcherio. De acordo com Merrifield, Lebègue teria lhe acrescentado meia centena de receitas, escritas em francês e quase sem indicação dessa sua autoria, salvo por uma pequena nota aposta entre o título da receita 303a e o seu conteúdo – receita *a partir da qual* o texto não seria mais da autoria de Alcherio pois teria sido acrescentado por Lebègue em 1431, segundo Merrifield (1849), mas, de

²⁷ Receitas de purificação do verdigris usam o pigmento já produzido e acrescentam-lhe mais vinagre, o que, quimicamente, traduz-se numa tentativa de tornar *neutros* os acetatos *básicos* de cobre antes formados.

acordo com Villela-Petit (2006), essa seria a *única receita* que não seria de Alcherio.

A única receita de pigmento selecionada – uma receita de “cor verde para escrever”, com “mel azedo”, por imersão-suspensão (MERRIFIELD, 1849, p. 310, § 331) – pertence a esse trecho controvertido.

9 *Experimenta de coloribus*, de Giovanni Alcherio (séc. XV: 1409-1411)

Ainda contido no manuscrito Lebègue-Alcherio (MERRIFIELD, 1849, p. 46-111), é também composto de receitas coletadas por Alcherio, a maioria delas de um frade servita chamado Dionisio (§§ 1-88) e de um livro emprestado pelo pintor Giovanni da Modena²⁸ (§§ 100-116), entre 1409 e 1410, na Itália. Da mesma forma, teriam sido corrigidas em 1411 e, por estarem em italiano, Lebègue as teria feito traduzir para o latim (MERRIFIELD, 1849; MUÑOZ VIÑAS, 1998).

Contém receitas de verdigris simples por suspensão (p. 48, § 8, por referência ao procedimento descrito em § 7 para produzir azure a partir de prata), verdigris para escrita com sal amoníaco e sal comum (p. 58, § 28), verdigris por imersão-suspensão com sal amoníaco (p. 66, § 43), e verdigris por imersão-suspensão que faz uso de uma rica mistura em pó de “alúmen zuccarino”, limalha de latão, salitre, e “alúmen de rocha queimado e branqueado” aplicada às usuais placas; além de duas receitas de tingimento com base em verdes de cobre (p. 66-68, § 46; p. 80, § 81).

10 *Liber diversarum arcium* (Ms. Montpellier; séc. XV: 1400-1430)

Trata-se de uma coleção de mais de quinhentas receitas, escritas em latim, sobre pintura de manuscritos, murais e madeira, contida no Ms. H 277 da Biblioteca Interuniversitária de Montpellier (França), seção de medicina, *fonds anciens*. Seria o livro de receitas técnicas artísticas medievais mais substancial e abrangente a ter sobrevivido, trazendo-nos o estado da arte dos *scriptoria* europeus do século XIV. Não se conhece sua autoria, mas sabe-se que necessariamente pertence a alguém excepcionalmente instruído sobre o ofício da pintura em suas várias vertentes, desde a iluminação de manuscritos até a pintura em cerâmica, passando por pintura em madeira, murais e vidro, notadamente, além de tópicos paralelos mas relacionados – e comumente encontrados em outros tratados e receituários –, tais como elaboração de molduras, tingimento de tecidos e peles, fabricação de gemas artificiais, etc. Estima-se que seu núcleo date do séc. XIV, com receitas originadas do norte da Europa; que em seguida tenham havido modificações e acréscimos, muitos originados na Itália, o que indica a passagem do texto por aí; e que, entre 1400 e 1430, foi

²⁸ A seu respeito, cf. Villela-Petit (1999).

feita a única cópia atualmente conhecida. Contém extratos e/ou variações de Teófilo, Eráclio e do DCM (v. *Mappae clavicula*, acima), mas mais de dois terços de suas receitas são únicas, além de apresentar instruções de ordem muito prática e relativas a procedimentos até aqui suspeitados mas não documentados, e mesmo as receitas copiadas de outros manuscritos encontram-se atualizadas e muitas vezes esclarecidas. Foi consultada a edição completamente nova do manuscrito preparada por Clarke (2011), que recorre ao conjunto de manuscritos de receitas técnicas medievais para comparação e subsídio, cotejando as receitas umas com as outras e com outros manuscritos importantes, e traduz para o inglês (CLARKE, 2009; 2011).

As receitas de pigmento pertinentes são de verde grego, *i.e.*, verdigris por imersão (p. 112, § 1.16.2), verde com sal calcinado e mel (p. 112, § 1.16.3), verde de Rouen, com sabão por imersão (p. 112, § 1.16.4), verde espanhol, *i.e.*, verdigris por suspensão (p. 112, § 1.16.5), novamente verdigris por suspensão (p. 113, § 1.16.10), e verde da Babilônia, única receita escrita numa mistura de latim e francês que prescreve o uso de “*semare*”, “*alcus*” e “*nesedar*”, em seguida explicada para referir cobre, liga de cobre queimado e sal amoníaco (p. 113, §§ 1.16.11-12; presumivelmente referidos na mesma ordem, ou seja, respectivamente).

As receitas em §§ 1.16.6-9 (p. 112-113) apresentam instruções relativas à preparação de ingredientes complexos, eles próprios derivados de reações do cobre com outros ingredientes, como, por exemplo, o *calcucesumenon* (“cobre assado”), que seria feito com cobre e enxofre (p. 112, § 1.16.6) e atuaria como ingrediente na fabricação de “flor de cobre” (p. 113, § 1.16.10), que, por sua vez, faz ainda uso de sal amoníaco e “alúmen iemenita”.

11 *O libro de komo se fazem as cores* (séc. XV)

Composto de quarenta e cinco capítulos com instruções sobre técnicas e materiais, a maioria relativa à iluminação de manuscritos e conhecido especialmente por suas receitas de ouro musivo logo ao início, foi escrito em português, mas com caracteres hebraicos. Pertence, aliás, a um conjunto restrito de textos técnicos medievais relacionado com a cultura judaica, além de um dos poucos originados na Península Ibérica. É parte do Ms. 1959 da Biblioteca Palatina, em Parma (Itália), único manuscrito conhecido do texto (anteriormente referido como Ms. De Rossi 945, quando ainda pertencia à coleção pessoal de manuscritos hebraicos de Giovanni Bernardo De Rossi, afinal vendida à biblioteca). O texto parece ter dois *incipit* – um ao início e outro ao capítulo 25, o que sugere tratar-se da junção de dois textos inicialmente distintos – e ser dividido em 3 partes, uma dedicada à preparação de pigmentos e têmperas (até o capítulo 15), outra ao tingimento de madeira e osso (capítulos 16-24) e a última à mistura de pigmentos e corantes (capítulos 25-45).

Seu colofão registra que teria sido feito em Loulé (Portugal) por Abraham ben Judah Ibn Hayyim em 1262, mas os estudos mais recentes, que levam em conta o conteúdo das receitas, sua linguagem e codicologia, datam-no do séc. XV (CRUZ; AFONSO, 2008; AFONSO, 2010).

A versão consultada foi aquela transcrita na tese de Strolovitch (2005, p. 116-142), em que foram encontradas duas receitas, a primeira por aspersão-suspensão (p. 134, § 11) e, a segunda, uma complexa receita por suspensão com mel (p. 134, § 12).

12 *Segreti per colori* (Ms. Bolonhês; séc. XV)

Intitulado “segredos das cores”, este manuscrito anônimo está redigido sobre papel de algodão, ora em italiano latinizado, ora em italiano com algumas palavras latinas, e é conhecido como Manuscrito Bolonhês por estar guardado no Convento de São Salvador em Bolonha (Itália), Ms. 165 – atualmente Ms. 2861 da Biblioteca Universitária de Bolonha. Possui oito capítulos, contendo especialmente receitas detalhadas para produção e preparação de pigmentos e ligantes. Exceto por uma edição italiana de 1887²⁹ (que serviu de base para outra em 2007³⁰), conhece-se apenas a anterior transcrição e tradução inglesa de Merrifield em 1849 (p. 325-600), que, apesar de incorrer em alguns lapsos quando comparada àquela de 1887, foi a utilizada (BARALDI, 2010; CABRAL, 2006).

O Ms. Bolonhês traz receitas de verdigris por (uma forma inusual de) aspersão (p. 418, § 82), verdigris por imersão (p. 418, § 83), verdigris por suspensão (p. 418, § 84), verde com sal por imersão (p. 418, § 85), e verde com mel por imersão (p. 420, § 95).

13 *Ricette per far ogni sorte di colori* (Ms. Pádua; séc. XVI-XVII)

Trata-se de um texto pequeno, contido no Ms. 1.11.19 da Biblioteca de Siena, redigido em italiano – exceto uma pequena porção de receitas escritas em latim (§ 83), “[...] que seriam consideradas secretas” (MERRIFIELD, 1849, p. 645) –, entre 13 de abril e 18 de junho de 1462, provavelmente em Veneza, por Ambruogio di Ser Pietro da Siena, que seria um escriba e iluminador praticante. Contém 148 partes, as 13 primeiras formando um dicionário de cores e misturas e as restantes tratando de pintura sobre vidro e iluminações, principalmente (MERRIFIELD, 1849; MUÑOZ VIÑAS, 1998; BÁEZ AGLIO; SAN ANDRÉS MOYA, 2001). Transcrita por Thompson em 1933, havia sido já transcrita e traduzida por Merrifield em 1849 (p. 648-717), tendo sido esta a versão empregada.

²⁹ GUERRINI, O.; RICCI, C. *Il libro dei colori: segreti del secolo XV*. Bologna, 1887.

³⁰ CASTELLANI, P. *Il libro dei colori: segreti del secolo XV*. Urbino, 2007.

O Ms. Pádua teve apenas uma receita de pigmento selecionada, de verde com “mel purificado” por suspensão (p. 706, § 130), cuja execução gerou resultados interessantes (cf. Seção 3.1, p. 76 e ss., abaixo).

14 *Arte poética e da pintura, e symmetria, com principios da perspectiva*, por **Filippe Nunes** (séc. XVII: 1615)

Escrito em português e publicado em 1615, é um dos mais conhecidos e respeitados tratados portugueses. A parte dedicada à pintura se destaca no volume intitulado *Arte poetica e da pintura, e symmetria, com principios da perspectiva*, e apresenta informações sobre materiais utilizados. Foi originalmente impresso em Lisboa por Pedro Crasbeeck, mas teve uma segunda edição publicada em 1767 e, em 1983, uma terceira, esta última em *facsimile*, contendo um estudo introdutório escrito por Leontina Ventura (CRUZ, 2006). Os capítulos sobre materiais também estão traduzidos para o inglês³¹. Foi empregada a segunda edição (NUNES, 1767).

Filippe Nunes apresenta uma receita de verdigris por suspensão; e outra mais complexa, por imersão, que faz uso de sal, “sal armênico”³² e “água forte destemperada com o vinagre” (p. 122).

15 *Recueil des essais des merveilles de la peinture*, por Pierre Le Brun (**Ms. Bruxelas**; séc. XVII: 1635)

O Ms. 15.552 da Biblioteca Real Alberto I, em Bruxelas (Bélgica), foi escrito em 1635 por Pierre Lebrun – um pintor que teria vivido em Paris quando escreveu-o, a julgar pela forma com que fala de outros artistas contemporâneos, mas sobre o qual efetivamente pouco se sabe – e contém uma parte dedicada à pintura, que foi transcrita por Merrifield (1849, p. 770-841).

No capítulo 7, dedicado às cores, há uma receita breve de “verdet”, que faz uso de urina e sal amoníaco (p. 806, § 10); e outra sobre o “modo moderno de fazer verdigris”, que incorpora diversos ingredientes extras (p. 808, § 19).

16 *L’art de laver ou nouvelle manière de peindre sur le papier, suivant le coloris des desseins qu’on envoie à la Cour*, por H. **Gautier** (séc. XVII: 1687)

“A arte de lavar, ou a nova maneira de pintar o papel seguindo as cores dos desenhos que

³¹ VELIZ, Zahira (Ed.). *Artists’ Techniques in Golden Age Spain. Six treatises in translation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.

³² Em verdade, sal amoníaco (cf. Tratado de Barnices y Charoles, nº 21, *infra*).

se envia à Corte”, impresso em Lyon em 1687, é considerado o primeiro manual sobre a aplicação de aquarela a desenhos técnicos de arquitetura com instruções acerca do uso de cores. Foi escrito por H. Gautier³³ (engenheiro que chegou a ser o Inspetor-Geral de Pontes e Estradas da França) e ensaia, inclusive, a formulação de uma teoria de cores. Registra descrições detalhadas o suficiente para que o leitor conseguisse sintetizar todos os pigmentos cujo uso indica e, ainda, pudesse reconhecer a qualidade dos diversos tipos de pigmentos de cada cor (OLIVEIRA *et al.*, 2016; GIMÉNEZ PRADES *et al.*, 1999).

Usou-se uma versão digitalizada de um original pertencente ao Getty Research Institute (GAUTIER, 1687) e observou-se que Gautier não apresenta nenhuma receita de fabricação do pigmento (verdigris), apenas de sua “destilação” (termo equivalente a “purificação”, v. *supra*), que parte de verdigris (a ser adquirido pelo leitor), vinagre e tártaro (p. 53, 54).

17 L’Art de Dessiner proprement les Plans, Profils, Elevations Geometrales et Perspectives soit d’Architecture Militaire et Civile avec tous les secrets les plus rares pour faire les couleurs avec lesquelles les Ingenieurs represent les divers materiaux d’une Place (séc. XVII: 1697)

Impresso em 1697, em Paris, mas com origem ainda desconhecida, “A Arte de Desenhar adequadamente as Plantas, Cortes, Elevações Geométricas, e Perspectivas seja da Arquitetura Militar ou Civil com todos os segredos mais raros para fazer as cores com as quais os Engenheiros representam os diversos materiais de um Local” apresenta receitas bastante semelhantes às de Gautier e insere-se cronologicamente entre Gautier, *supra*, e a obra que mais repercutiu nesse contexto, a de Buchotte, *infra* (OLIVEIRA *et al.*, 2016; GIMÉNEZ PRADES *et al.*, 1999). Recorreu-se a uma versão digitalizada do original possuído pelo Getty Research Institute (L’ART, 1697).

Da mesma forma que Gautier (1687), apresenta apenas receita de (re)purificação do verdigris, mas difere ligeiramente: preferencialmente ao verdigris, recomenda o uso do próprio “verde [já] destilado” como ingrediente, além do vinagre (“destilado ou [...] branco”) e do “creme de tártaro de Montpellier” – porque “o tártaro comum pode servir na falta do creme de tártaro, mas não é tão bom”. A receita é mais longa e muito mais detalhada que a de Gautier e constitui uma das seções anexas intituladas como segredos: “Segredo, para fazer a cor d’água, com a qual se lava as águas mortas nos mapas” (L’ART, 1697, p. 222-224).

³³ Seu primeiro nome poderá ter sido Henri, como assume a Biblioteca Nacional da França, ou Henry, de acordo com a legenda de uma gravura do seu retrato, ou Hubert, como afirma a Enciclopédia Britânica (MATHON, 2016).

18 *Les Regles du Dessein et du Lavis, Pour les Plans particuliers des Ouvrages & des Bâtimens, & pour leurs Coupes, Profils, Elevations & Façades, tant de l'Architecture Militaire que Civile*³⁴, por M. **Buchotte** (séc. XVIII: 1722)

Publicado em Paris em 1722 por Buchotte – com acréscimos em 1743 e novas edições em 1745 e 1754 –, esse foi um manual prático escrito por um engenheiro-real para os seus pares. Seu autor descreve os materiais e também sua correta aplicação, dedicando toda a primeira parte às cores, tintas e instrumentos necessários para o lavado e dando, em todo o restante da obra, instruções sobre aquarela. Foi amplamente utilizado pelo também engenheiro-real, mas português, Manoel de Azevedo Fortes, que reproduziu em seus manuais algumas das receitas e técnicas presentes neste manual francês (OLIVEIRA *et al.*, 2016; BUENO, 2004).

Tivemos acesso às edições de 1722, 1743 e 1754. Na primeira edição há uma receita de “verdigris líquido”, que, como ingredientes, usa verdigris “*en glace*” (literalmente “em gelo”, provavelmente significando a forma de apresentação, em aglomerados ou “pedra”), que “os droguistas chamam *verdigris calcinado*” (grifo do original), ou, na sua falta, verdigris comum – instrução distinta daquela feita por Gautier (1687) e similar à receita anônima de 1697 –, além de “tártaro branco de Montpellier” – que pode ser apenas um tipo de tártaro, como em Gautier (1687), ou, antes, ser uma referência ao creme de tártaro de Montpellier referido em 1697 – e goma arábica (BUCHOTTE, 1722, p. 9-10).

Já nas edições de 1743 e 1754, quase idênticas entre si (neste ponto, ao menos), a receita registra que se destina também a fazer “verdigris líquido” e passa a referir que é também “comumente chamado *cor de água*” (BUCHOTTE, 1754, p. 1). Contudo, a receita usa como ingredientes verdigris comum, não verdigris (previamente) destilado, além de “tártaro branco de Montpellier” e goma arábica (*ibidem*, p. 11).

19 *Tratado do modo o mais fácil e o mais exacto de fazer as cartas geográficas, assim de terra como do mar, e tirar as plantas das Praças, Cidades, e edificios com instrumentos, e sem instrumentos, para servir de instruccam à fabrica das Cartas Geograficas da Historia Ecclesiastica, e Secular de Portugal*, por Manoel de Azevedo Fortes (séc. XVIII: 1722); e

20 *O Engenheiro Portuguez* (Tomos 1 e 2), por Manoel de Azevedo Fortes (séc. XVIII: 1728; 1729)

Os tratados de Fortes refletem o impulso dado por D. João V à renovação da ciência do

³⁴ “As Regras do Desenho e do Lavado para os planos de obras e edificios, tanto da Arquitetura militar quanto civil”.

desenho geográfico e a sua experiência pessoal e capacidade de síntese e transmissão das convenções que introduziu no império colonial português, aí incluídas aquelas de representação cromática, foram absorvidas da experiência francesa, que seriam basicamente “[...] uma síntese dos congêneres *Methode de lever les plans et les cartes de terre et de mer, avec toute sortes d’instruments, & sans instruments*, de Jacques Ozanam (1693); *L’ingénieur français*, provavelmente de Naudin (1696); *Les elemens d’Euclides*, de R. P. Dechalles; *Demontrez d’une maniere nouvelle & facile*, de M. Ozanam; e *Les règles du dessein et du lavis*, de Buchotte (1722)” (BUENO, 2004, p. 207) – além do seminal Gautier (1687), certamente, e possivelmente do anônimo *L’Art de Dessiner...* (1697). O *Tratado do modo o mais facil...* foi inclusive editado em formato de livro de bolso, deixando evidente o propósito de ser tido sempre à mão no trabalho em campo (BUENO, 2004; 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2016). Foram usadas as digitalizações disponibilizadas pela própria Biblioteca Nacional de Portugal (FORTES, 1722; 1728; 1729).

Em ambos tratados, Fortes dá uma receita similar (1722, p. 198-199; 1729, p. 414), que, inspirado em influências francesas, emprega “verdete” – em 1722, ou “verdete fino” em 1729 –, cremor tártaro e goma arábica.

21 *Tratado de Barnices, y Charoles, enmendado, y añadido en esta segunda impression de muchas curiosidades, y aumentado al fin con otro de miniatura para aprender facilmente a pintar sin maestro; y secreto para hacer los mejores colores, el oro bruñido, y en concha* (séc. XVIII: 1755)

Muñoz Viñas, no único estudo detido conhecido a respeito, aponta que esse volume consiste na compilação de cinco textos distintos: o *Tratado de Barnices y Charoles* que o abre e dá-lhe o núcleo do título, as *Curiosidades de Física*, os *Secretos varios*, o *Tratado de Miniatura*, e o *De la pintura*, sem que o índice temático identifique essa divisão. Não há identificação de autor, apenas do responsável pela tradução do francês para o castelhano: Francisco Vicente de Orellana. Todos os cinco tratados são anônimos e não há nenhuma indicação de autoria ou outra informação bibliográfica direta sobre o(s) original(is) frances(es). Contudo, sendo uma “segunda impressão”, que está disponível (ORELLANA, 1755), torna-se óbvia a conveniência de análise da que seria a primeira. Esta ocorreu em 1735, tem um título não-idêntico – *Tratado de Barnices y Charoles, en que se da el modo de componer uno perfectamente, parecido al de la China, y muchos otros que sirven a la Pintura, al Dorar, e al Abrir, con otras curiosidades* – e conteúdo também não-coincidente: contém os primeiros três tratados contidos na segunda impressão, mas não os dois últimos, e identifica Genaro Cantelli, “*de profesión pintor*”, como autor. Mas buscas mais

profundas revelaram que o original do *Tratado de Barnices y Charoles*, o primeiro dos cinco textos, é o italiano *Trattato sopra la Vernice detta comunmente Cinese*, de autoria do Padre Bonnani, traduzido em 1723 para o francês *Traité des Vernis, où L'on donne la maniere d'en composer un, qui ressemble parfaitement a celui de la Chine, & plusieurs autres qui concernent la peinture, la gravure à l'eau forte, & c.*, mas um capítulo inteiro dessa versão francesa é omitido e muitas receitas nele não presentes são acrescentadas na obra espanhola, o que caracteriza Genaro Cantelli como também tradutor. Os originais de outros três dos cinco textos não podem ser identificados com tanta precisão, apenas datados e contextualizados aproximadamente: as *Curiosidades de Física* não poderiam ser nem anteriores a 1724 nem posteriores a 1735, os *Secretos varios* entre 1710 e 1735, e o *De la pintura* entre 1678 e 1715. Já o quarto deles, mas possivelmente o mais importante, pôde ser rastreado até o *Ecole de la mignature dans laquelle on peut aisément apprendre sans Maître. Avec le secret de faire les plus belles Couleurs; l'Or bruni & l'Or en Coquille*, publicado em 1679, em Lyon, que, por sua vez, também é uma “edição nova, aumentada” de um texto que foi posteriormente reimpresso com diversos nomes em vários momentos (em 1684 e 1696 em Paris e em 1759 em Bruxelas, pelo menos) e também traduzida ao inglês (Dublin, 1749) e ao italiano (Veneza, 1755). As versões de Valencia (i.e., o *Tratado de Barnices y Charoles*), de Dublin e de Bruxelas, bem como um manuscrito de 1703 conservado em Cambridge (EUA), traduzido ao italiano pelo Cavaliere Fra Alessandro Bichi, fazem acompanhar esse texto de outro(s), distinto(s) em cada caso (MUÑOZ VIÑAS, 1990).

Além das duas edições referidas por Muñoz Viñas, tem-se notícia de outra “segunda impressão”, do mesmo ano, mas de título, editor, cidade e “autoria” diferentes, e que refere Cantelli como autor, como na primeira impressão, não Orellana como tradutor (CANTELLI, 1755). Uma análise desta somar-se-ia ao estudo feito das duas demais versões, mas não é nosso objeto, tendo sido aqui empregada a versão com os acréscimos (reconhecidamente) traduzidos por Orellana (1755).

As receitas de pigmento relevantes no *Tratado de Barnices y Charoles* como um todo são uma de verdigris vermicular com urina (além de vinagre), sal e alúmen (p. 87, repetida à p. 117); e outra, por imersão, que faz uso de sal, sal amoníaco, e água forte (p. 116), esta segunda em muito semelhante à segunda receita de Filipe Nunes (1767, p. 122) e que a clarifica ao evidenciar, primeiro, que “sal armenico” deverá ter sido uma corruptela de sal amoníaco e, segundo, que é a receita como um todo ou o verdigris quem é “destemperado com vinagre”, não a água forte, por exemplo.

Selecionadas as fontes escritas e receitas relevantes, é necessário proceder a uma investigação que permite a interpretação e compreensão sobre o seu conteúdo, pois “[n]ão se reconstitui uma receita com produtos químicos modernos e plantas do nosso jardim”, uma vez que “[a]s substâncias mudam de nome, e os nomes mudam de substância”, as substâncias tinham pureza variável, os minerais eram impuros e tinham características próprias dos depósitos cujos nomes eram indicados (*e.g.*, cobre do Chipre), “[p]rodutos vegetais, minerais e animais eram frequentemente falsificados pelos mercadores de drogas” (HALLEUX, 2002, §§ 7-8).

2.1.1 Ingredientes: interpretação e ‘tradução química’ das receitas de pigmentos

Sendo as receitas presentes nos tratados utilizados representativas do contexto histórico em que foi escrito o original ou, possivelmente, aquele em que foi feita sua cópia, simples tradução ou compilação com outros, todos casos em que costumam ser introduzidas modificações ou novas informações no texto-fonte, faz-se necessário empreender uma “tradução química”³⁵ dessas receitas, dado que muitos dos ingredientes indicados não são facilmente reconhecidos ou mesmo compreendidos na atualidade. Essa tarefa torna-se possível a partir da conjugação de conhecimentos oriundos da história da química, da história da ciência e, principalmente, a partir do desenvolvimento da filosofia da linguagem (KITCHER, 1978; 1982).

No caminho que existe entre o acesso a uma receita antiga e a sua reprodução (idealmente com sucesso) costumam ocorrer diversos obstáculos ou desafios. Uma primeira dimensão dessa dificuldade é de natureza linguística e histórica, pois consiste em restabelecer-se a correta compreensão dos termos utilizados em contextos temporal e às vezes também geograficamente distantes. Em outras palavras, trata-se de identificar a que *referente* um determinado *significante* buscava se reportar (SAUSSURE, 1995), e isto pode não ser simples – às vezes sequer possível –, dado que um mesmo termo ou expressão pode se referir a diferentes compostos distintos a depender do local, da época ou mesmo somente do autor. Da mesma forma que dificilmente se traduz uma palavra de uma língua para uma única palavra de outra língua sem perder nuances de sentido, dá-se o mesmo na tradução química, e uma das razões para isto pertence a uma dimensão não linguística, senão química, mais especificamente relativa à composição dos materiais:

³⁵ “Este trabalho de re-expressar um processo descrito alquimicamente de forma química pode ser bem chamado de ‘tradução química’, pois ele transforma uma receita sob a linguagem obscura e exótica da alquimia em uma forma compreensível e significativa num sentido químico. [...] Contudo, como em qualquer tradução, o resultado é, por sua própria natureza, mais ou menos imperfeito” (PRINCIPE, 1987, p. 21).

substâncias compostas e misturas não tinham então a pureza que hoje costumam possuir (PRINCIPE, 1987; 2000).

Com efeito, esta segunda dimensão diz respeito, portanto, à reconstrução química daqueles processos, com vistas à sua efetiva reprodução – e reprodutibilidade – na atualidade. Por vezes mesmo receitas aparentemente claras e inequívocas revelam-se como impossíveis, o que pode ser explicado com base em plágios praticados por autores desconhecedores da prática, passos omitidos, engano intencional e/ou ritualística puramente alquímica. Mas um fator fundamental, que costuma ser negligenciado, é a influência de alguma “impureza” nos processos descritos, que podem ser três: “[...] primeiro, pode fornecer um reagente necessário para a formação de um determinado produto; segundo, pode cataliticamente alterar o curso da reação ou sua taxa; ou, terceiro, pode dar origem a toda a massa do produto, permanecendo não-reativa a maior parte da substância utilizada” (PRINCIPE, 1987, p. 22).

Um exemplo pode estar na “urina de menino” indicada por Dioscórides (§ 5.79.7), que aparentemente representaria apenas aquilo que, nos dias atuais, temos na composição média da urina: água ($\pm 95\%$), uréia, ácido úrico, sal e outras substâncias em quantidades pouco significativas. Contudo, sendo a urina o resultado da excreção renal, sua composição depende dos hábitos e da condição hormonal e de saúde do indivíduo que a expelir, podendo “urina de menino” representar uma série de compostos individuais e, ainda (e com grande relevância no contexto das receitas históricas), um pH maior ou menor. Desta forma, a tradução química compreende a tarefa de pesquisar o significado e sua aplicação no contexto original, seja linguístico, histórico, científico, etc., e sua transposição para um novo contexto, tal como é feito nas (boas) traduções (CECON, 2011; 2012), e para a linguagem e notações da química contemporânea, afinal “[...] o tradutor recodifica e transmite uma mensagem recebida de outra fonte. Assim, a tradução envolve duas mensagens equivalentes em dois códigos diferentes” (JAKOBSON, 2008, p. 65).

Mas, nunca é demais frisar, a dificuldade da realização dessa tarefa é considerável. Merrifield (1849), por exemplo, deixa de traduzir o glossário do manuscrito Lebègue-Alcherio (p. 18-39), afirmando que “[a] natureza técnica dos termos, e a obscuridade de muitas das explicações, tornam uma tradução **impraticável**” (p. 18, sem negrito no original).

Os ingredientes, vistos a seguir, foram agrupados em quatro categorias: fontes de cobre; fontes de ácido acético; aditivos; e contêineres. Esta última categoria justifica-se porque, ao contrário do que modernamente ocorre, não era (sempre) usado um material neutro, incapaz de exercer influência (significativa) sobre a reação ou conjunto de reações planejadas. Não deve-se confundir o contêiner – dentro do qual todos os ingredientes são colocados e todas as reações

ocorrem – com o recipiente – entendido tão somente como o frasco usado internamente para conter o depósito de vinagre em receitas por suspensão. Quando algumas receitas apontam o uso de um recipiente de metal (cobre ou latão), este costuma constituir a fonte de cobre da reação em cujas superfícies são formados os pigmentos produzidos.

Fontes de cobre

As principais fontes de cobre identificadas foram o cobre e o latão, mas também o *calcucesumenon*, substância referida na receita § 1.16.6 do Ms. Montpellier e na § 139 do *Mappae clavicula*, feita a partir de cobre e enxofre sobrepostos em camadas alternadas, e, ainda, o próprio verdigris.

Quanto ao **cobre**, Hauptmann *et al.* (2002) analisaram lingotes “couro de boi” de cobre do final da era do bronze obtidas do naufrágio de Uluburun (costa da Anatólia, Turquia, datado de 1300 a.C.³⁶) e, apesar de dizerem que “[a] qualidade do cobre é pobre e precisou de purificação adicional antes da fundição”, especialmente pelo aspecto da porosidade, atestaram que a composição é de uma pureza impressionante e concluíram que são compostos de cobre provenientes de diversas fontes dentro da ilha de Chipre, que era dos cobres mais tradicionais que se podia obter. O nome “cobre”, aliás, provém do próprio nome da ilha de Chipre na língua grega (HEMINGWAY; HEMINGWAY, 2004), mesmo que não seja a única fonte então em operação, sendo conhecidas desde a Pré-História diversas minas (Figura 2.2), com variadas composições minerais (SANCHO CUBINO, 2015; HUNT ORTIZ, 2005):

³⁶ PULAK, Cemal. The Copper and Tin Ingots from the Late Bronze Age Shipwreck at Uluburun. In: YALÇIN, Ünsal (Ed.). Anatolian metal, Bochum: Deutsches Bergbau-Museum, 2000, p. 137–157. (Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum, Bochum, 92) (Der Anschnitt; Beiheft: 13).

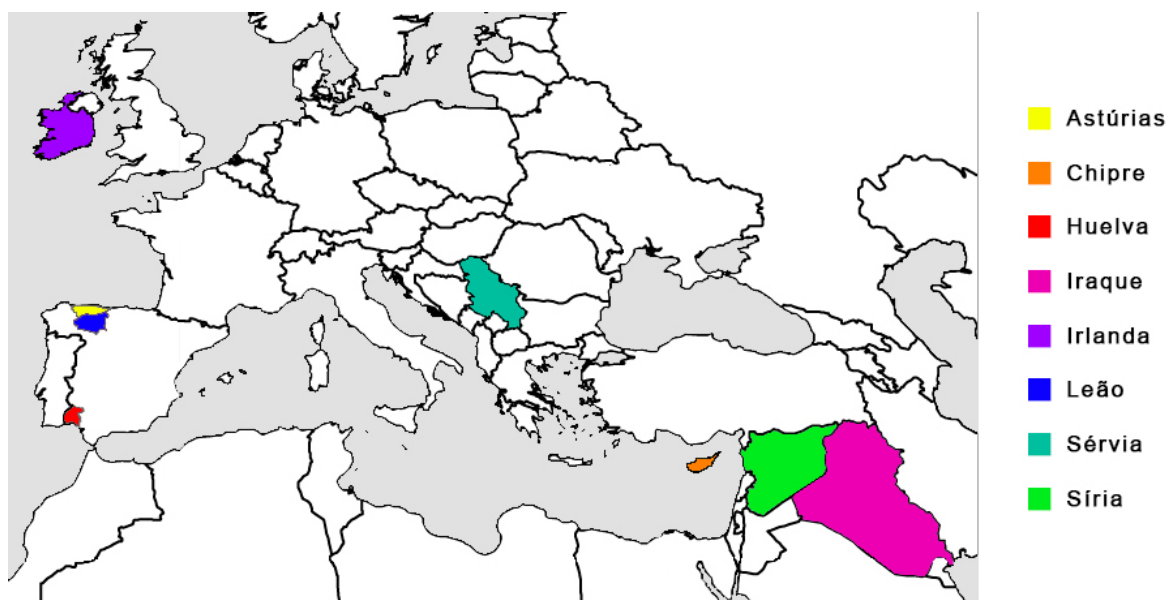


Figura 2.2: locais de extração de cobre na Europa pré-histórica (SANCHO CUBINO, 2015, p. 36, adaptado), ilustrados em mapa contemplando as divisões políticas atuais da região.

Relativamente à época medieval, segundo Thomas³⁷, ainda que existam grandes minas (Rammelsberg na Alemanha, Falun na Suécia, Massa na Itália), não existe um mapeamento equivalente àquele visto acima na Figura 2.2, porque estiveram em operação inúmeras minas pequenas, espalhadas por todo o território europeu – França (Maciço Central, Vosges, Pirineus, Alpes), Alemanha, Hungria, Polônia, Hungria, Romênia, Espanha, Sardenha e assim em diante – e em períodos muitas vezes curtos, com datas de abertura e encerramento e volumes de produção incertos e de difícil apuração, dada a ausência de indícios tanto arqueológicos como escritos a respeito.

Em função dessa escassez de fundamentos para decidir pela adoção de quaisquer impurezas específicas (des)conhecidas, não tivemos outra opção que não empregar cobre produzido nos termos atuais, com 99,9% de pureza. Todavia, aquela porosidade e os veios intergranulares de cuprita observados por Hauptmann *et al.* podem ter alguma influência, ainda que marginal, de modo que a repetição futura das experiências com esse ajuste pode esclarecer se os demais compostos e elementos presentes vestigialmente têm de fato relevância na produção dos pigmentos investigados.

O estudo do **latão** é mais complexo. Diferentemente do cobre, que está sujeito a pouca variação, a técnica e as matérias-primas usadas na manufatura do latão levam a enormes diferenças

³⁷ THOMAS, Nicolas. Comunicação direta estabelecida com o autor. 2017. (cf. BOURGARIT; THOMAS, 2012).

no produto final, não só relativamente às impurezas como à própria proporção entre cobre e zinco. Bourgarit e Thomas (2012, p. 3059), por exemplo, revelam a composição de objetos cotidianos encontrados nas escavações arqueológicas de uma oficina metalúrgica no centro de Paris que terá funcionado entre 1325 e 1350, composição que varia significativamente: de 75% ($\pm 3\%$) a 94% ($\pm 2\%$) de cobre (Cu), de 1% ($\pm 1\%$) a 12% ($\pm 3\%$) de zinco (Zn) e, ainda, de 2% ($\pm 0,5\%$) a 4% ($\pm 1,5\%$) de estanho (Sn), de 2% ($\pm 1\%$) a 20% ($\pm 2\%$) de chumbo (Pb), além de enxofre (S) e ferro (Fe) em percentuais entre 0,1% (\pm) a 1% ($\pm 0,3\%$) e impurezas de acordo com a regra geral níquel (Ni) = prata (Ag) < arsênio (As) = antimônio (Sb). Assim, tal como em relação ao cobre, não houve alternativa senão usar uma liga moderna, com 99,9% de pureza e proporção Cu:Zn de 2:1, ficando igualmente reservada para futuros estudos a avaliação de diferentes composições de latão na formação destes pigmentos.

Em relação ao *calcucesumenon* ou “cobre queimado”, além do Ms. Montpellier, ele é mencionado também no *Mappae clavicula*. Smith e Hawthorne referem que seria uma das receitas recebidas de Dioscórides e que produziria óxido de cobre ou, se retirado todo o ar durante o aquecimento, sulfureto de cobre (1974, p. 44, 47). Não constitui um caso de dificuldade de tradução linguística ou química, posto que a receita para sua elaboração é suficientemente clara e envolve, além de cobre, enxofre. A possível composição do produto será, porém, discutida adiante, no Capítulo 3.

Por fim, o uso do **verdigris** como ingrediente poderia significar uma porta aberta para uma dinâmica circular de retroalimentação sem fim, em que se pode tomar por ingrediente o “verdigris” resultante de qualquer das inúmeras receitas distintas aqui mesmo discutidas, dando lugar a uma variabilidade infinita. Esse pode inclusive ter sido efetivamente o caso nos contextos históricos ora investigados, mas neste estudo é necessário e inevitável evitar este dilema, razão pela qual tomamos como verdigris (ingrediente) o resultado da receita mais básica desse pigmento, *i.e.*, aquela que consiste unicamente na exposição do cobre a vapores de ácido acético, tendo sido especificamente empregado o acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) adquirido comercialmente da marca Kremer.

Fontes de ácidos (acético e outros)

A fonte básica de ácido acético (CH_3COOH) referida nas receitas é o vinagre, mas surge a questão de que tipo de vinagre ou, mais especificamente, de qual a pureza dessa fonte de ácido acético. Isto é, até que ponto outros ácidos – e outros compostos não-ácidos também – estariam ausentes dessa solução? O vinagre atualmente disponível comercialmente tem composição bem

distinta do vinagre manufaturado em épocas pré-industriais, mas a alternativa do vinagre caseiro se mostrou disponível e revelou-se oportuna, em razão de possuir outros ácidos, como fórmico (CH_2O_2), oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), gálico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$), etc., e, ainda, diversos açúcares (principalmente glicose, galactose e frutose, isômeros de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (MIGUEL, 2012).

O universo dos **vinagres** é, a rigor, imenso: há, na Europa, vinagres tradicionalmente feitos a partir de vinho de uva – tanto tinto quanto branco – e também de sidra de maçã, principalmente; em outros lugares são usados diversos outros vegetais, como arroz e milho, e até ingredientes mais exóticos, como coco e cana, por exemplo. As receitas de fabricação de pigmento mencionam simplesmente “vinagre” ou, no máximo, estendem a referência a vinagre “de vinho” de alguma espécie (*e.g.*, Erácio, Livro III, XXXIX, repetida no Ms. Sloane 1754, p. 297; Ms. Pádua, § 130) e, aquelas que se destinam especificamente à fabricação do vinagre, partem sempre do vinho como matéria prima (*e.g.*, Audemar, § 151; Ms. Montpellier, § 1.24.1). Mas há, ainda, referências a vinagre “forte”, vinagre “quente”, etc.

E, mesmo ao considerarmos estritamente o vinagre (caseiro) de vinho, existem tantas formas de produzi-lo – envolvendo aditivos, fases e tempo de envelhecimento, recipientes empregados, etc. – que pode-se mesmo afirmar que existe um processo artesanal por artesão, tendendo a complexidade do estudo ao infinito, dadas as combinações possíveis dos fatores quimicamente relevantes envolvidos. Em razão disso, optou-se por utilizar dois tipos de vinagre, um comercial e outro artesanal, ambos aquecidos a 70° C.

Outra fonte de ácido acético mencionada é o **bagaço de uva**, *i.e.*, o resíduo de uvas prensadas para fabricação de vinho³⁸, especialmente em receitas de verde “grego”. Apesar de ser plausível que constitui uma fonte de múltiplos compostos capazes de influir no produto formado (CLARKE, 2011), e de terem sustentado contrariamente que essa diferença seria quimicamente irrelevante ou, no mínimo, insignificante (SAN ANDRÉS *et al.*, 2012a), em razão do escopo deste estudo foi necessário excluir este fator de modo a manter a complexidade dentro dos limites gerenciáveis e executáveis.

A urina é também frequentemente mencionada nas receitas, quer exclusiva quer alternativamente ao vinagre. Em tentativas anteriores realizadas no DCR/FCT/UNL, o uso da urina foi ou mal sucedido ou (aparentemente) equivalente ao do vinagre. Além disso, em experiências de produção de laca de pau-brasil observou-se que a urina média atual, de pH ácido, é inapta a produzir os resultados supostamente alcançáveis por receitas desse pigmento vermelho, enquanto

³⁸ Cf. comentário incidental sobre bagaço de vinho em Clarke (2011, p. 170).

urinas alcalinas (raras em razão dos atuais hábitos alimentares) o produzem sem dificuldade, indicando a enorme variabilidade da composição desse ingrediente (VITORINO, 2012). Por esses motivos, optou-se sempre pelo vinagre quando apresentada uma alternativa entre eles. Em relação àquelas receitas que preveem unicamente a urina, foram pontualmente selecionadas e experimentadas com vinagre, parte delas com sucesso, *i.e.*, com produção de (algum) pigmento.

Por fim, a água forte, que é composta por ácido nítrico (HNO_3) diluído em água³⁹, é usada como ingrediente em uma receita, no texto de Filipe Nunes e em ambas receitas de pigmentos do Barnizes e Charoles, que, porém, não chegaram a ser testadas.

Aditivos

No subconjunto dos sais, tem-se o sal comum (majoritariamente cloreto de sódio), o “sal calcinado”, o salitre (nitratos de sódio e potássio), o sal amoníaco (cloreto de amônio), alúmen(s) (sulfato duplo de alumínio e potássio e outros compostos), e o tártaro de vinho (bitartarato de potássio). Além disso, são mencionados o mel e o sabão.

O que hoje é chamado **sal “comum”** não o era no período histórico estudado, sendo plausível que o objeto da referência consistisse no sal marinho (não-refinado, ainda que eventualmente moído ou peneirado), sendo mais remota a possibilidade de alusão ao sal extraído a partir da mineração de sal-gema (os celtas já faziam uso dessa “tecnologia” em 1300 a.C.). Assume-se, portanto, que por sal comum refere-se ao sal marinho, cuja composição está descrita na Tabela 2.1, a seguir:

Tabela 2.1: composição média do sal marinho (CASTRO; HUBER, 2003, p. 48).

Íon	Concentração no mar	Percentual no resíduo sólido
Cloreto (Cl^-)	19.345‰	55.03%
Sódio (Na^+)	10.752‰	30.59%
Sulfato (SO_4^{2-})	2.701‰	7.68%
Magnésio (Mg^{+2})	1.295‰	3.68%
Cálcio (Ca^{+2})	0.416‰	1.18%
Potássio (K^+)	0.390‰	1.11%
Bicarbonato (HCO_3^-)	0.145‰	0.41%
Brometo (Br^-)	0.066‰	0.19%
Borato (H_2BO_3^-)	0.027‰	0.08%

³⁹ “Quando se realiza a identificação da água forte com o ácido nítrico, por exemplo, esse não é o ácido padronizado que se usa atualmente nos laboratórios. Os materiais utilizados em épocas passadas possuem concentrações, impurezas e eventuais peculiaridades praticamente impossíveis de precisar; por isso, o que se faz neste artigo, quando se identifica a água forte com o ácido nítrico, é estabelecer que existe uma quantidade tal desse ácido na citada água que explica suas propriedades químicas e físicas descritas nos textos históricos analisados. A água forte não é, nem nunca será, o ácido nítrico padronizado de hoje [...]” (CECON, 2012, p. 712).

Estrôncio (Sr ⁺²)	0.013‰	0.04%
Fluoreto (F ⁻)	0.001‰	0.003%
Outros	<0.001‰	<0.001%

Apesar de a concentração ter ligeiras variações segundo o local em que se meça, a proporção entre os íons se mantém constante (CASTRO; HUBER, 2003, p. 48). E, ainda que cloro (Cl) e sódio (Na) representem 85% da composição do sal marinho⁴⁰, não faria sentido utilizar-se cloreto de sódio puro, pois os demais íons não podem ser desprezados, notadamente o íon sulfato (SO₄⁻²). Assim, desprezou-se apenas – e inevitavelmente – as eventuais modificações da composição mineral dos oceanos ao longo dos séculos e utilizou-se com segurança sal grosso marinho adquirido comercialmente⁴¹, que foi submetido em laboratório a trituração manual em almofariz de ágata.

Quando chamo de NaCl o que antes era chamado de sal marinho, é porque estou fazendo referência ao material majoritário presente naqueles cristais brancos obtidos da evaporação da água do mar. Obviamente não estou supondo que autores antigos, de 350 anos atrás, pensavam os processos de transformação da matéria utilizando essa nomenclatura (o que seria ridículo), muito menos que eles possuíam todos os conceitos idênticos aos atuais a respeito dele, mas ambas, as notações NaCl e o nome “sal marinho”, apontam para a mesma referência no mundo. Chamar isso de tradução não implica necessariamente que um símbolo único corresponda a outro; o autor não precisa de símbolos para ser traduzido, mas sim de dois termos indicando o mesmo referencial no mundo. A notação contemporânea tem um motivo, que é estabelecer uma comunicação padronizada dos conceitos atuais [...] (CECON, 2012, p. 712).

Quanto ao **sal calcinado**, simplesmente obedeceu-se às instruções de calcinação artesanal de sal comum dadas por Teófilo (THEOPHILUS, 1979, p. 41, § 35). É interessante considerar que os alquimistas costumavam distinguir entre calcinação *real* e *potencial*, sendo a primeira com fogo e a segunda com “fogo potencial”, *i.e.*, com produtos corrosivos. Aqui, porém, trata-se de calcinação “real”, efetivamente realizada sobre fogo (CHAMBERS, 1728, p. 141)⁴².

O salitre só é mencionado em uma única receita, encontrada no *Experimenta de coloribus* de Alcherio (MERRIFIELD, 1849, p. 66, § 44), que é também a única que faz uso de alúmen zucarino. O termo latino usado, *nitri*, é traduzido por Merrifield para o inglês *nitre*. No glossário

⁴⁰ Para uma análise espectroscópica mais detalhada, cf. Atkinson e Bingman (1997).

⁴¹ Em países nos quais a adição de alguma forma de iodo é obrigatória por lei a utilização de sal marinho *comercial* traria essa possível adulteração da sua composição natural, mas isto não sucede em Portugal.

⁴² Acessível diretamente em: <<http://digicoll.library.wisc.edu/cgi-bin/HistSciTech/HistSciTech-idx?type=turn&id=HistSciTech.Cyclopaedia01&entity=HistSciTech.Cyclopaedia01.p0291>>.

adicionado posteriormente ao livro de Merrifield, Alexander afirma que “[u]ma variedade de substâncias brancas era classificada sob o nome *nitre*, não necessariamente correspondendo ao salitre moderno, que é nitrato de potássio.” (*ibidem*, p. xxv), mas não chega a dizer quais são nem em quais contextos eram utilizadas. No verbete *salpêtre* (que seria equivalente ao inglês *saltpeter* e ao português salitre propriamente dito), Guineau (2005, p. 634) é taxativo, restringindo seu sentido ao nitrato de potássio (KNO_3), mas, no verbete *nitre* (p. 495), demonstra a complexidade da interpretação histórica com mais detalhes:

nitre: grandes riscos de confusão possíveis entre carbonato de sódio e nitrato de sódio ou ainda entre diferentes nitratos alcalinos; 1 – segundo Thomson, o *nitrum* mencionado no *Naturalis Historia* de Plínio seria um carbonato natural de sódio Na_2CO_3 ; para outros autores, esse composto natural seria uma mistura, em proporções variáveis, de carbonato de sódio e de nitrato de sódio; 2 – ou (ao séc. XVIII) o termo *nitre* designa um nitrato de soda NaNO_3 ; 4 – ou (Macquer) nitrato de potássio KNO_3 : *ver salpêtre*; 2 – ou (fim do séc. XVIII) o termo *nitre* designa um nitrato. Sinônimos: 1 – nitrão, (Vitrúvio) *nitrun*, (Avicena) *naurnacon*, (Garlande) *alumen alkali, algali*; 2 - (Thomson) álcali mineral fóssil, salitre; 3 – *aphronitrum*; 4 – sal de nitrato, (Macquer), salitre[.]⁴³

O sentido atribuído ao uso do termo por Plínio vai, por sua vez, ao encontro de outro termo, próximo e provavelmente confundido ao longo da história, especialmente em cópias e tradução, que é *natrum*: inicialmente proveniente apenas de depósitos sedimentares em uma região do Egito conhecida como Wadi El Natrun (Vale do Natrão) e de lá comercializado inclusive para a Europa, mas hoje sabidamente encontrados também em outros lugares, o natrão consiste de sedimentos formados de sais de sódio, principalmente o carbonato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Como se não fosse suficiente, ao tratar do sal amoníaco Cecon levanta uma hipótese plausível, de que pode ter havido não uma confusão *lexical* como visto acima, senão uma confusão *prática*, na identificação e decorrente uso concreto entre o salitre e o sal amoníaco:

A diferença com o cloreto de sódio é grande, ou seja, ele também é um sal branco, mas muito mais salgado e com um ponto de fusão de 801° C. Essa diferença na fusibilidade e na afecção do palato indica claramente um novo sal. A associação com o salitre era inevitável, já que são materiais muito parecidos [...]. (2012, p. 721)

Não poderia, portanto, haver *menos* univocidade, mais ambiguidade. Criou-se, assim, um impasse, na medida em que o desafio da tradução implicaria um desvio não só custoso como

⁴³ A vírgula simples usada no original antes de cada número foi aqui substituída por ponto e vírgula.

arriscado, pois poderia inclusive não ser obtida nenhuma clarificação satisfatória. Somam-se, ainda, outros dois fatores: essa receita faz uso de outros ingredientes singulares além desse, dentre os quais o *alúmen zuccarino*⁴⁴ (sendo a única receita contendo-o também); e ela não parece ter eco em (ou ser eco de) outros tratados, possivelmente isolada geográfica e temporalmente do restante do *corpus* de receitas do qual trabalhamos um subconjunto, sendo por isso mesmo improvável que tenha sido adotada num rol significativo de artefatos históricos, particularmente naqueles aqui estudados. Por todos esses motivos, decidiu-se por deixar de reproduzir a receita § 44 do *Experimenta de coloribus*.

O **sal amoníaco**, originalmente retirado de uma mina perto do Templo de Amon (deus da mitologia egípcia) na Líbia antiga, consiste em cloreto de amônio (NH_4Cl). Há muito é conhecido, sendo referido mesmo por Plínio, ainda que não se possa ter certeza da coincidência entre o sentido pretendido ali e o sentido moderno. O robusto glossário de Guineau (2005) apresenta variações dessa expressão com termos adicionais, como “fixado”, “sedativo”, “calcário” ou “secreto de Glauber”, que seriam, respectivamente, cloreto de cálcio, borato de amônio, carbonato de amônio e sulfato de amônio, mas, no que diz respeito ao “sal amoníaco” sem outras qualificações ou adjetivos, parece haver pouca controvérsia a seu respeito:

[S]al amoníaco: (Chaptal, Codex) cloridrato de amoníaco, isto é, cloreto de amônio NH_4Cl , composto alcalino utilizado como fundente para cerâmica e vidro; (Lem.) emprego em tingimento para avivamento das cores. Antigamente, segundo Girardin, este composto era obtido em grandes matrizes de vidro para calcinação de excrementos secos, sublimando-se o cloridrato na parte superior; era em seguida moldado em nacos para ser expedido do Cairo para a Europa. É desse sal amoníacos que Priestley obtinha amoníaco puro aquecendo-o com cal viva. [...] (2005, p. 651).

O que não conseguimos saber, porém, é o grau de pureza que era conseguido nem quais eram as substâncias que acompanhavam o cloreto de amônio efetivamente comercializado.

Quanto ao **alúmen**, por vezes é indicado de forma pura e simples, sem adjetivos, como é o caso de Audemar, que se vale do termo latino *alumine* (p. 126-128, § 160). Já no Ms. Montpellier, costumam ser prescritos alúmens de origens específicas: *alumine asiano* (alúmen asiático) em § 1.16.7 (receita de *calcucesumenon*), *aluminis iamení* (alúmen iemenita) em § 1.16.9 (receita de flor de cobre, feita a partir de *calcucesumenon*) e *alumine rocie* (alúmen de rocha) na receita para

⁴⁴ Trata-se de “[a]lúmen moído e aquecido com água de rosa, açúcar e clara de ovo, e permitido endurecer ao esfriar” (MERRIFIELD, 1849, p. xii; CLARKE, 2011, p. 178).

fazer vinagre (§ 1.24.1).

Entende-se por alúmen hoje uma classe de compostos químicos, a dos sulfatos duplos hidratados (frequentemente dodeca-hidratados) de um cátion monovalente (um metal alcalino como sódio ou potássio, ou prata, etc.) e de um íon metálico trivalente (um metal como alumínio, cromo ou ferro, mas também amônio, por exemplo), com a fórmula geral $XY(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, em que X é o cátion monovalente e Y é o íon metálico trivalente. O mais conhecido é possivelmente o sulfato duplo de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), sentido atual do termo “alúmen” usado isoladamente, mas não há, obviamente, qualquer garantia da adoção desse sentido em usos antigos. Dioscórides e Plínio já mencionavam compostos que se encaixariam na descrição do alúmen, mas não havia essa compreensão sistemática, ao contrário do que ocorre com o vitríolo, do qual se conheceria corretamente, ao menos, a proveniência química (KARPENKO; NORRIS, 2002). São referidos, por exemplo, uma espécie de alúmen líquido denominado “*phorimon*” (“útil ou frutífero”) que, se não adulterado, deveria mudar de cor para negro ao ser misturado com suco de romã e outro, sólido, chamado “*pharamon*” (“adulterado”), que enegreceria com a aplicação de noz-de-galha – isto evidencia que a presença ou ausência de sulfato(s) de ferro eram tomadas como indicativas de qualidade e/ou genuinidade da substância avaliada⁴⁵. Mas o uso do termo alúmen ou seus equivalentes diretos não é unívoco. Sendo as suas propriedades mais características devidas ao íon Al^{3+} , pode-se assumir a sua presença, sendo as suas associações ao potássio, amônio, sódio, magnésio ou ferro as mais comuns (PICON, 2005).

Alexander afirma que “[u]ma variedade de substâncias adstringentes era classificada sob o nome alúmen”, mas sustenta que “[s]ulfatos de ferro e alumínio, ou uma mistura dos dois, era comumente compreendida pelo termo” (MERRIFIELD, 1849, p. xii). A aposta na presença de ferro pode ter fundamento, haja vista a halotriquita e a pickeringita (ambas de fórmula $(Mg \cdot Fe)Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$, em que, respectivamente, $Fe > Mg$ ou $Fe < Mg$) serem os alúmens naturais mais recorrentes (enquanto os alúmens de alumínio-potássio e alumínio-amônio seriam os artificiais mais comuns) (PICON, 2005). Mas tampouco identificou-se qualquer garantia de que isto valha se alterado o contexto histórico e geográfico, como no europeu continental medieval que aqui nos interessa. Guineau (2005, p. 56-57), por exemplo, fornece um espectro muito maior de sentidos já observados:

[A]lúmen(s): compostos adstringentes à base de sulfato de alumínio ou de sulfatos duplos; 1 – mineral alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$; 2 – ou (Thenard) antigo

⁴⁵ Conferir Nierenstein (1931) e Edmonds (1998) para estudos sobre o teste de noz-de-galha em perspectiva histórica.

nome do sulfato duplo de alumina e de potassa, ou de sulfato duplo de alumina e de amoníaco; 3 – ou sulfato duplo de alumínio e de potássio hidratado $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, composto natural mais ou menos contaminado com impurezas minerais (notadamente com sulfato de ferro) e purificado por lavagem, cristais translúcidos octaédricos do sistema cúbico; 4 – ou sulfato de alumínio hidratado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, composto branco obtido por ação do ácido sulfúrico sobre um aluminossilicato, produto hidrossolúvel, que serve para a encolagem de papéis, para a preparação de lacas coloridas, empregado como mordente em tingimento; 5 – ou sulfato tribásico de alumínio e de potássio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. [...]⁴⁶

Picon registra, ainda, que

[o]utros sulfatos que não imagináramos atualmente classificar entre os alúmens, ou mesmo aproximar-lhes, lhes eram outrora certamente associados, posto que eles eram frequentemente encontrados nos mesmos depósitos e que têm um certo número de propriedades em comum. Pois não se pode perder de vista que os alúmens naturais, que eram frequentemente misturas, eram definidos na Antiguidade e à época medieval tão somente por suas propriedades e seus usos. (2005, § 25)

A lista de tais compostos é “impressionante”, a exemplo da epsomita $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, da melanterita (ou vitríolo verde, ou caparrosa: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e da calcantita (ou vitríolo azul, ou caparrosa azul: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), preenchendo tratados de mineralogia como o de Palache *et al.* (1951, p. 390-634)⁴⁷. Como se não bastasse, existem ainda diversos sais de outras espécies que acompanham os alúmens nos depósitos onde estes são encontrados:

NaCl – halita ou sal gema
 MgCl_2 – chloromagnesita
 FeCl_2 ou $(\text{Fe} \cdot \text{Ni})\text{Cl}_2$ – lawrencita
 FeCl_3 – molysita
 NH_4Cl – sal amoníaco ou salmíaco
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – gipso
 CaSO_4 – anidrita
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – caulinita
 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – alunita
 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – jarosita
 SiO_2 – sílica

Economicamente, seria plausível assumir que produtos locais seriam sempre preferidos,

⁴⁶ A vírgula simples usada no original antes de cada número foi aqui substituída por ponto e vírgula.

⁴⁷ PALACHE, C.; BERMAN, H.; FRONDEL, C. The System of Mineralogy of J. D. Dana and E. S. Dana. 7 ed. Vol. II. New York: John Wiley & Sons, 1951.

contudo isto não se confirma. Existem centros de produção e distribuição de alúmen na Península Ibérica (Múrcia), na França (Aveyron) e na Itália (Tolfa), para citar apenas alguns dos exemplos mais próximos e notáveis, mas sempre existiu grande circulação de produtos pelo Mediterrâneo. Quer por razões quantitativas ou qualitativas, há registros literários e fiscais da importação do Egito, da Macedônia, do Chade, da Anatólia central (Turquia) e mesmo de produtos inferiores da Sicília (Itália) e do noroeste da África (CÓRDOBA DE LA LLAVE *et al.*, 2005). É, portanto, impossível determinar a origem de um “alúmen” genericamente referido ou concretamente usado, além da inviabilidade prática de análise preliminar de amostras (históricas) de alúmens de origens específicas referidas em receitas – Rocca (Síria), no caso do alúmen “de rocha”; Iêmen no caso do alúmen iemenita⁴⁸ e possivelmente também no do alúmen dito “asiático”⁴⁹.

Partindo-se, então, da informação sobre um declínio geral do uso dos alúmens naturais já a partir do século XIII e correspondente aumento da preferência (e oferta) dos alúmens artificiais, especialmente aquele derivado da alunita (PICON, 2005, § 34), decidiu-se optar neste estudo pelo uso do composto mais comum e cuja denominação sobreviveu provavelmente também em razão dessa predominância, o sulfato duplo de potássio e alumínio dodeca-hidratado ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) e reservou-se a avaliação das possíveis variantes e também da influência de sulfatos contendo ferro para estudos futuros.

O tártaro de vinho é mencionado em uma única receita – Ms. Bruxelas, § 19 (MERRIFIELD, 1849, p. 808) –, que é também a única a mencionar o fermento de trigo, além de cobre, vinagre, sal comum e sal amoníaco, e que afirma tratar do “[...] modo moderno de fazer verdigris”. Pelos mesmos motivos expostos acima relativamente à receita § 44 do *Experimenta de coloribus* (única a usar salitre e alúmen zucarino, dentre outros ingredientes), decidiu-se por excluir do rol de reproduções também essa receita do Ms. Bruxelas.

Além dos sais, os outros aditivos previstos nas receitas são o mel e o sabão. Mas, adicionalmente, testamos o efeito da **cola de pergaminho** em alternativa ao mel em uma tentativa de identificar eventuais efeitos químicos dos componentes do mel em contraste com seus efeitos puramente físicos, devidos especialmente à sua viscosidade. O mel pode estar associado a algum sal ou ser o único aditivo. Como se verá logo abaixo, ele é composto principalmente de açúcares, que podem influir quimicamente na reação. Mas cogitou-se que talvez o seu efeito se deva

⁴⁸ Guineau (2005, p. 59) descreve-o como alúmen de composição indeterminada, mas não se pode desprezar a hipótese de que alúmen iemenita significasse salitre ou, ao menos, que possa ter recebido esse significado em algumas circunstâncias (PARTINGTON, 1960, p. 311-312).

⁴⁹ Para um extenso e rico estudo interdisciplinar sobre o alúmen no Mediterrâneo, conferir o livro editado por Borgard *et al.* (2005).

principalmente à sua retenção de umidade e à sua viscosidade. Se esse potencial higroscópico e essa textura viscosa forem determinantes, então a cola de pergaminho talvez produza o mesmo efeito, mesmo sendo também majoritariamente orgânica, é verdade, mas de natureza essencialmente proteica, distinguindo-se assim significativamente do mel. E utilizou-se especificamente a cola de pergaminho para este fim porque era um material disponível e frequentemente utilizado como ligante.

A maior parte do **mel** (mais de dois terços) é composta por monossacarídeos⁵⁰, principalmente frutose e glicose (normalmente mais da primeira), mas contém também uma pequena parte de água e diversos componentes menos representativos, como proteínas, enzimas, compostos fenólicos, cálcio, potássio, fósforo, enxofre, ferro, cloro, sódio, manganês, cobre, sílica, vitaminas A, B1, B2, B5, B6, C, H, PP, etc.⁵¹ Contudo, a efetiva composição e decorrentes propriedades (taxa de umidade, viscosidade, acidez, dependerá sempre da espécie de abelha e, ainda, do(s) tipo(s) de flor de que foi extraído o néctar pelas abelhas, de forma que é simplesmente impossível a reconstituição de um “mel” medieval assim genericamente referido.

Apesar de claramente reproduzir uma receita observada com ligeiras diferenças em fontes a ele anteriores (Erácio, Livro I, § xi; Audemar, § 157; Ms. Sloane 1754, p. 297) e mesmo posteriores (Ms. Bolonhês, § 95), Lebègue altera a referência ao mel para “mel azedo”, dando a entender que seria recomendado o uso de hidromel, bebida alcoólica obtida a partir da fermentação intencional do mel, ou simplesmente de mel acidentalmente fermentado⁵². Parece-nos, contudo, constituir mais um desvio decorrente de tradução e/ou desconhecimento técnico que propriamente uma inovação – que, em todo caso, pode inclusive ser irrelevante, dado que o mel já seria inevitavelmente misturado com vinagre.

Ao **sabão** existem referências contemplando o uso para limpeza pessoal pelo menos desde Galeno, no séc. II a.C. (PARTINGTON, 1960, p. 307), mas foram encontradas evidências da fabricação de saponáceos por volta de 2.800 a.C. na Babilônia antiga (WILLCOX, 2013) e há

⁵⁰ Parece não haver (ou ser vestigial) a presença de polissacarídeos, *i.e.*, de açúcares complexos formados por cadeias longas de monossacarídeos, sendo possível inclusive verificar a adulteração comercial de amostras de mel justamente pela presença de polissacarídeos (MEGHERBI *et al.*, 2009).

⁵¹ Análises modernas de composição podem ser conferidas, *e.g.*, em Silva, R. *et al.* (2006) e Anacleto *et al.* (2009).

⁵² O mel puro é altamente concentrado em açúcar e contém muito pouca água, o que o torna infértil para fungos e outros micro-organismos, mas, quando colhido cedo demais, ainda muito úmido, ou se armazenado inadequadamente e absorver umidade, pode fermentar, pela ação de micro-organismos que digerem açúcares e transformam-nos em álcool, azedando e espumando. Quando proposital, a fermentação é feita da mesma forma: dissolve-se o mel em água e adiciona-se levedura, produzindo-se o que se conhece por hidromel.

referência à existência de organização de fabricantes de sabão em guilda no séc. VI em Nápoles (Itália) (KLEINSCHMIDT, 2003, p. 104), tendo a produção de sabão se expandido em alguns centros urbanos, como Marselha, Toulon e Hyères, na França, que já contavam com algumas fábricas capazes de atender a uma demanda nacional enquanto, em contraste, na Inglaterra a produção no início do séc. XVI era tão escassa que era preciso usar urina para lavar a lã durante o processo de manufatura (NEF, 1936).

Ainda que os usos dados ao sabão fossem diversos, nem sempre empregando-o para a limpeza corporal, o processo de saponificação há muito é corretamente conhecido. Simplificadamente, consiste na adição de uma base forte a triglicerídeos contidos em óleos vegetais ou gorduras, causando a hidrólise destes, com a liberação de glicerol – álcool mais conhecido pelo nome comercial “glicerina” – e dos (três) ácidos graxos específicos a ela ligados, que variam em função da fonte vegetal ou animal usada e que se neutralizam com a base, formando sal(is) desses ácidos, que constitui(em) precisamente o sabão. Por ser dotado de uma cadeia carbônica longa, tem a característica de ser solúvel em meios polares e apolares, além de ser um tensoativo, reduzindo a tensão superficial da água. É possível produzir sabão usando receitas medievais – o Ms. Montpellier, por exemplo, fornece receitas de sabão a partir de óleo e potassa cáustica (hidróxido de potássio) e também de como preparar essa potassa usando cinzas e cal (p. 119, §§ 1.26.1-3) –, mas não enveredamos nessa direção, antes optamos pela aquisição de sabão padrão disponível comercialmente.

Contêineres

Além dos ingredientes, são relevantes os diferentes recipientes prescritos, a saber: **vidro** (ou materiais envidraçados ou esmaltados) e carvalho (ou “madeira”, genericamente referida). Enquanto o(s) primeiro(s) seria(m) neutro(s), *i.e.*, não interferiria(m) nas reações ocorrendo no seu interior, o **carvalho** pode ter uma dupla influência. Primeiro, pelo fato de ser poroso, pode *absorver* líquidos, vapores e/ou gases, ainda que não se possa quantificar os efeitos dessa qualidade. Segundo, a madeira também *emite* ácidos voláteis. Estudos feitos com carvalho e outras espécies atestam que, sob alta umidade relativa e algum calor – ambas condições favorecidas pelas receitas, uma vez que a maioria delas recomenda que o recipiente seja selado e mantido sob estercor para ser mantido razoavelmente aquecido –, ocorre a emissão principalmente⁵³ de ácido acético e também metanol, ácido fórmico e outros compostos, como ácidos propiônico e isobutírico, acetato

⁵³ Armi *et al.* (1965b, p. 466, tabela I) indicam uma proporção de 1094:137 entre ácido acético e ácido fórmico, por exemplo.

de metil, etanol, etc. (ARNI *et al.*, 1965a; 1965b; KNOTKOVÁ-ČERMÁKOVA; VLČKOVÁ, 1971; TÉTREAUULT; STAMATOPOULOU, 1997; TÉTREAUULT, 1999). O carvalho parece constituir, portanto, uma fonte adicional de ácidos, especialmente acético, além de possivelmente influir nos níveis de umidade relativa do ambiente da experiência.

Para simplificação da logística da reprodução da elevada quantidade e variedade de receitas executadas, referências genéricas a recipientes de madeira foram tratadas como carvalho, e o uso de potes esmaltados, ou de barro, ou simplesmente não especificados foi substituído por vidro. As caixas de carvalho usadas foram produzidas pela oficina Marcenaria&Decorações⁵⁵ (Lisboa, Portugal), sem aplicação de qualquer verniz.

Além dos recipientes propriamente ditos, um outro elemento potencialmente capaz de influenciar na formação do pigmento foi testado de forma pontual: o **esterco**. Muitas receitas recomendam que, uma vez dispostos os ingredientes (fontes de cobre, de ácidos e eventuais aditivos) no interior do contêiner, este seja enterrado em esterco e/ou por ele coberto. Quando a receita prescreve que o recipiente seja primeiro selado, o efeito do esterco há de ser tão somente aquele ali reconhecido: o de mantê-lo aquecido. Eventual influência de compostos voláteis nos demais casos pode ser investigada, mas o seu grau vestigial e a complexidade dos compostos⁵⁴ tornam essa empreitada inviável nesta oportunidade.

Detalhes sobre os materiais efetivamente usados constam no Anexo IV (p. 249 e ss.).

2.1.2 Código de identificação das receitas reproduzidas e amostras sintetizadas

Muitas das receitas se revestem de uma roupagem diferente, mas contêm processos quimicamente similares, pelo menos a princípio. Quando idênticos ou quase, essas receitas foram associadas, recebendo um mesmo código no contexto desta tese. As diferenças entre receitas consideradas potencialmente significativas foram distinguidas, atentando-se para as particularidades. Além disso, foram por vezes testadas variações cogitadas como possivelmente

⁵⁴ Dormont *et al.* (2010) relatam ter identificado, respectivamente, 26, 36, 32 e 25 compostos voláteis em esterco de ovelha, gado, cavalo e javali selvagem, totalizando um conjunto 51 compostos distintos (dos quais apenas 9 comuns aos quatro tipos de esterco): “Nonane, Butyl propanoate, Methyl hexanoate, γ -Valerolactone, 4-Methyl-3-heptanone, 5-Methyl-3-heptanone, α -Pinene, β -Citronellene, Camphene, Pinane trans, Trimethyldisulphide, β -Pinene, Pinane cis, 3-p-menthene, 2-Octanone, Dihydrolimonene, Decane, α -Terpinene, p-cymene, Limonene, (E)-ocimene, γ -Terpinene, Acetophenone, p-cresol, Terpinolene, 2-Nonanone, Undecane, Nonanal, 2-Phenylethanol, Dodecane, Methylthioanisole, Indole, Tridecane, α -Cubebene, α -Copaene, Skatole, β -Bourbonene, Tetradecene, Cyclodecene, Tetradecane, β -Caryophyllene, β -Copaene, α -Humulene, 2-Methyltetradecane, Germacrene D, Nor-ionone, Pentadecane, γ -Cadinene, α -(E,E)-farnesene, δ -Cadinene, Hexadecane” (p. 3183).

relevantes na execução, como os dois tipos de vinagre ou o uso de contêineres alternativos, por exemplo. A forma de composição desses códigos é apresentada a seguir e a íntegra das receitas pode ser conferida no Anexo I.

Cada amostra de pigmento sintetizada é identificada pela concatenação, nessa ordem, dos indicativos da *fonte de cobre*, do *modo*, da *fonte de ácido acético e eventuais outros ácidos*, do *contêiner*, dos *aditivos* e do *tempo* da receita executada. Cada componente foi referido pelos caracteres destacados (em negrito e sublinhados, Tabela 2.2, abaixo), propositadamente desacentuados nos casos da água e do alúmen. Acresce-se ao final alguma designação especial pertinente, como “-esterco”, quando usado esse; “-cristais”, “-a” ou “-b”, quando obtidos diferentes produtos ou fases de uma mesma receita; ou “-camada1”, etc., quando retiradas camadas em momentos distintos.

Tabela 2.2: elementos principais de composição do código das receitas de pigmentos reproduzidas e respectivas amostras sintetizadas.

Fonte de cobre	Modo	Fonte de ácido(s)	Contêiner	Aditivos	Tempo
<u>C</u> obre	<u>S</u> uspensão	Vinagre <u>cA</u> seiro	<u>V</u> idro	<u>M</u> el	<u>x</u> <u>m</u> eses
<u>L</u> atão	<u>I</u> mersão	Vinagre <u>C</u> omercial	<u>C</u> arvalho	<u>S</u> abão	<u>x</u> <u>s</u> emanas
<u>Cal</u> <u>c</u> <u>U</u> cecumenon	<u>A</u> spersão		<u>M</u> etal	<u>S</u> al comum	<u>x</u> <u>d</u> ias
<u>V</u> erdigris				Sal <u>C</u> alcinado	<u>n</u> ão <u>d</u> efinido
				Sal <u>A</u> moníaco	
				<u>A</u> lumen	
				<u>C</u> ola de <u>P</u> ergaminho	

Assim, a receita § 1.16.3 do Ms. Montpellier, por exemplo, recebe o código CSAC-Mel/Cal-4s, que pode ser lido como “cobre suspenso sobre vinagre caseiro em recipiente de carvalho, com mel e sal calcinado, por quatro semanas”.

A análise dos produtos obtidos é objeto da Seção 3.1 (p. 76 e ss., abaixo).

2.2 FORMAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS ACETATOS DE COBRE

A construção de um referencial teórico completo acerca dos processos de formação desses inúmeros compostos que constituem pigmentos verdes à base de cobre não é uma tarefa simples, ainda mais considerando-se que o fenômeno da “[c]orrosão atmosférica envolve processos químicos, eletroquímicos e físicos em três fases (sólida, líquida e gasosa) e duas interfaces (sólido-líquido e líquido-gasoso)” (LEYGRAF *et al.*, 2007, p. 715), e que o conhecimento disponível não só é incompleto como fragmentado. O processo de formação varia, evidentemente, em função do tipo de pigmento em questão, ainda mais considerando-se a diversidade de compostos (inorgânicos e orgânicos) à base de cobre dotados de cor verde, que incluem carbonatos como a malaquita, os acetatos básicos e neutros conhecidos como verdigris, cloretos como a atacamita e seus polimorfos, sulfatos básicos como a posnjaquita, dentre muitos outros. Portanto trataremos, a seguir, do verdigris entendido em sua forma “purificada”, *i.e.*, o acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), verde.

Antes, porém, é preciso registrar que, apesar de o acetato neutro de cobre(II) monoidratado ser talvez considerado o verdigris “padrão”, existem acetatos neutros anidro – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (verde) – e dihidratado – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –, não tão estáveis, nem facilmente produzidos ou observados, além de variantes básicas do mesmo composto, que, segundo Gauthier (1958, texto bastante citado mas raramente encontrado, *apud* SCOTT *et al.*, 2001b), seriam quatro (encontrados em uso artístico histórico): $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$ (azul, instável) e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verde). A estes Rahn-Koltermann *et al.* (1991, *apud* SCOTT *et al.*, 2001b) acrescentam um quinto tipo: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Observa-se, portanto, que os acetatos de cobre em geral seguem a regra **$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_x \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$** , em que $x \geq 1$, $y \geq 0$ (e sendo básico sempre que $y \neq 0$) e $n \geq 0$. Isto permite afirmarmos que, em última análise, cada acetato de cobre corresponderá a uma proporção entre x , y e n : **1:0:1, 2:1:5, 1:1:5, 1:3:2** ou **1:4:3**, para mencionar apenas os cinco com maior estabilidade e chances plausíveis de uso artístico histórico⁵⁵.

López-Delgado *et al.* (1998; 2001) e estudos subsequentes do grupo analisaram a corrosão do cobre por ácido acético em concentrações de 10, 50, 100, 200 e 300 ppm, ao longo de 21 dias (com medições inicial e aos 4º e 14º dias). Identificaram um aumento da taxa de corrosão – de 1 a

⁵⁵ E na literatura encontra-se, ainda, menções a compostos de fórmula derivada de medição empírica, *e.g.* “ $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3.1}(\text{OCOCH}_3)_{0.9} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 0.7$)” (KOZAI *et al.*, 2005), ou de fórmula estimada, *e.g.* “ $\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, que seria alegadamente isoestrutural ao acetato básico de cobalto, $\text{Co}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por apresentarem padrões de DRX análogos (LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998; 2001).

23 mg/dm² – em função do aumento dessa concentração, mas também um limite nesta, em torno de 200 ppm, a partir do qual a taxa de corrosão se mantém inalterada – a curva representativa da relação entre concentração atmosférica de ácido acético e taxa de corrosão, exibida na Figura 2.3, de fato tem feição logarítmica. Em consequência, postularam que isto ocorreria em razão da formação de um composto que protegeria a superfície do cobre, mais especificamente um acetato de cobre, segundo resultados de DRX (Difração de Raio-X).

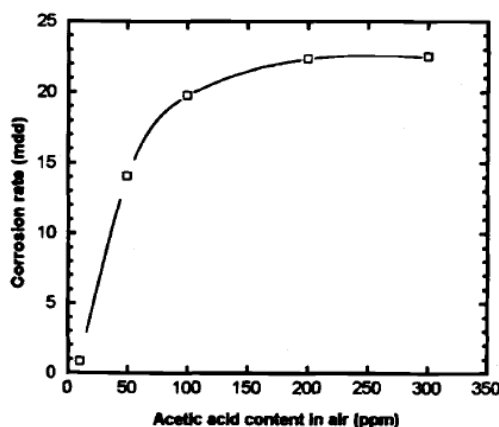


Figura 2.3: demonstração do aumento da taxa de corrosão em função da concentração atmosférica de ácido acético (LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998, p. 4141).

A corrosão do cobre é pouco agravada quando exposto apenas a umidade relativa de 100%, sem a presença de ácido acético. Já quando este está presente, mesmo em concentrações “baixas” (10 ppm, neste caso), há nítida aceleração do processo. Ocorre a adsorção das moléculas gasosas de ácido acético na superfície do cobre molhada pelo vapor de água, sendo esse “adsorfilme”⁵⁶ o meio no qual ocorre a reação. Nessa concentração (e, em concentrações mais altas, num primeiro momento), forma-se apenas cuprita (Cu₂O) amorfa, de maneira uniforme, posteriormente identificando-se o surgimento e crescimento de cuprita cristalina com a passagem do tempo (LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998, 2001). Estudos anteriores apontaram para uma estrutura estratificada do metal para a atmosfera contendo Cu₂O, CuO, e Cu(OH)₂ ou CuO·xH₂O (SU; MAREK, 1994; OTERO *et al.*, 1994; STREHBLOW; TITZE, 1980), mas não usaram especificamente ácido acético⁵⁷. Além disso, segundo Bastidas *et al.* (2000), a formação de hidróxido de cobre hidratado (Cu(OH)₂·H₂O) como produto intermediário do processo de corrosão

⁵⁶ Proposta de tradução para o termo inglês *adlayer*.

⁵⁷ Otero *et al.* (1994) avaliaram a exposição de cobre a atmosferas internas, enquanto Su e Marek (1994) utilizaram uma solução 0,1M de NaHCO₃, e Strehblow e Titze (1980) empregaram, além de soluções básicas, soluções ácidas à base de ftalatos de potássio ou de citratos.

do cobre ocorreria somente quando da sua exposição ao ácido fórmico, não naquela ao ácido acético. Isto é, aliás, bastante interessante, dado que ajuda a explicar as diferenças entre, de um lado, resultados obtidos com uso de soluções de ácido acético (ou mesmo vinagres comerciais atuais) e, do outro, com vinagres artesanais, que apresentam composição muito mais diversificada, especialmente em termos de ácidos carboxílicos e notadamente um significativo teor de ácido fórmico (capaz de gerar o referido hidróxido de cobre, que, então, é por sua vez atacado pelo ácido acético)⁵⁸.

Em metucioso trabalho sobre corrosão atmosférica (“inicial”), com observação de alta precisão em mudanças de massa através de microbalança de cristal de quartzo (QCM) e análise de composições moleculares por espectroscopia de infravermelho em reflexão-absorção (IRAS), Leygraf *et al.* (2007) identificaram que o aumento de massa causado pela exposição de cobre a ácido acético corresponde à soma das mudanças de massa devidas a três espécies identificadas na corrosão atmosférica inicial: água, cuprita e acetato⁵⁹, e alertam para a necessidade de considerar-se a existência de processos reversíveis e irreversíveis de adsorção de espécies da atmosfera, sendo a quimissorção do oxigênio na formação do óxido cuproso (assumido como sendo o Cu₂O padrão) e a fisissorção⁶⁰ da água os principais, respectivamente. Além disso, ligeiras discrepâncias entre dados de IRAS e de QCM apontam, ainda, para uma provável hidroxilação (e talvez hidratação) da superfície exterior da camada de óxido cuproso (como parte da adsorção irreversível)⁶¹ e para a possibilidade de uma fração do óxido cuproso ser Cu_xO com a mesma estrutura cristalográfica do Cu₂O e/ou algum CuO estar presente (AASTRUP; LEYGRAFF, 1997).

Com base nos resultados obtidos, esses autores propõem dois mecanismos principais de degradação do cobre na presença de ácido acético. Ambos mecanismos passam pela formação de óxidos hidratados de cobre. Com a dissociação dos íons hidrogênio (H⁺) e acetato (CH₃COO⁻) na camada de adsorção aquosa formada na superfície do cobre sólido, têm lugar os dois *caminhos* (paralelos) *de reação*, correspondentes às respectivas interações com a superfície hidroxilada que

⁵⁸ “Duas diferenças principais foram observadas entre os vapores de ácido fórmico e acético: [...] (ii) um acetato básico de cobre [Cu₄(OH)(CH₃COO)₇·2H₂O] formou-se com o processo de patinação por vapor acético. Para o vapor de ácido fórmico o principal composto intermediário foi um hidróxido de cobre [Cu(OH)₂·H₂O] e o composto final foi formato de cobre” (BASTIDAS *et al.*, 2000, p. 1004).

⁵⁹ De acordo com os resultados de López-Delgado *et al.* (2001) a formação de hidróxido de cobre ocorreria como produto da exposição do cobre ao ácido fórmico, mas não ao acético.

⁶⁰ Adsorção física, em que o adsorvente e o adsorvato estabelecem interações de van der Waals, que têm longo alcance mas são fracas e não formam ligações químicas.

⁶¹ “A hidratação ou hidroxilação do óxido é quase impossível de detectar com a presente configuração de IRAS, mas pode contribuir para o aumento de massa medido por QCM.” (AASTRUP; LEYGRAFF, 1997, p. 2989).

se formou na interface sólido-líquido, predominando o primeiro deles no caso do ácido acético, em contraste com o efeito proporcionado pelo ácido fórmico, por exemplo. *No primeiro caminho*, o íon H^+ provoca a dissolução de íons cuprosos (Cu^+) no meio aquoso ao atrair a hidroxila ligada ao cobre e formar água, enquanto as hidroxilas formadas na reação catódica realizada pelo oxigênio se ligam àqueles íons (Cu^+), formando cuprita (Cu_2O), que precipita. *No segundo caminho*, o ligante, i.e., o íon acetato (CH_3COO^-), substitui a hidroxila ligada ao cobre, produzindo acetato de cobre, com a possível ou provável incorporação de água(s) e hidroxila(s) (LEYGRAF *et al.*, 2007). A Figura 2.4 ilustra esses processos.

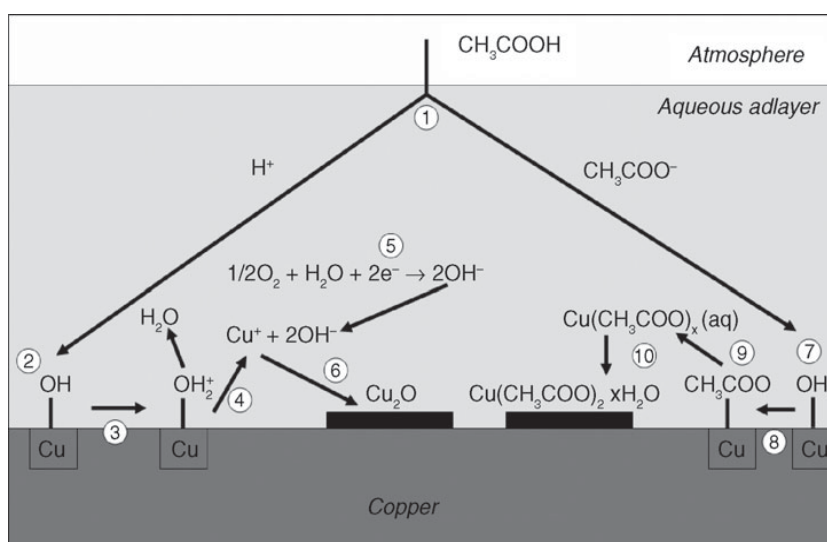


Figura 2.4: esquema dos caminhos de reação para a formação de óxido de cobre(I) (passos 1 a 6) e acetato de cobre(II) (passos 7 a 10) durante a corrosão atmosférica inicial do cobre por ar úmido e ácido acético (LEYGRAF *et al.*, 2007, p. 718).

O contraste entre os efeitos causados pela exposição a ácido fórmico e a ácido acético – e entre eles e o ácido propiônico, que estimula *menos* ambos caminhos de reação que qualquer desses dois primeiros – pode ter explicação na força desses ácidos e na maior ou menor presença de grupos não-polares – as constantes de dissociação são, respectivamente, $1,77 \times 10^{-4}$, $1,76 \times 10^{-5}$ e $1,34 \times 10^{-5}$ e as velocidades de deposição, calculadas por quantificação dos dados de IRAS/QCM, acompanham esta ordem (são 0,014 cm/s, 0,007 cm/s e 0,003 cm/s, respectivamente), de forma que “[...] maior força do ácido e velocidade de deposição parecem favorecer a taxa geral de corrosão [...]” (LEYGRAF *et al.*, 2007, p. 719; CANO *et al.*, 2001; GRAEDEL, 1992).

No modelo de Leygraf *et al.* (2007), a concentração de ácido usada foi 120 ppb, que pode ser maior que aquela encontrada na atmosfera terrestre – ± 20 ppb, variando de 0,6 μM em áreas remotas a 80 μM em centros urbanos (GRAEDEL *et al.*, 1986) – mas ainda é muito inferior à

existente no interior de um recipiente fechado com um depósito razoável de vinagre como prescrito pelas receitas reproduzidas (nas quais normalmente não há nenhuma indicação de medida). Além disso, como objetivo daqueles autores era estudar tão somente a corrosão atmosférica *inicial*, o tempo de reação observado nunca passou de 300 minutos. Não obstante, ainda que para tempos mais longos possam surgir novas reações químicas, aumentando a complexidade do sistema, as reações bem discutidas por Leygraf *et al.* terão lugar e, dessa forma, são um instrumento útil de conhecimento dos sistemas de formação de verdigris.

Indo além, porém, não é absurdo supor que o processo cuja fase inicial foi examinada por Leygraf *et al.* (2007) prossiga possivelmente com uma segunda fase, na qual o íon acetato passa a predominar – seja porque aumentou a sua concentração, já que o íon H^+ foi quem reagiu prioritariamente num primeiro momento e tornou-se menos concentrado, seja porque o íon H^+ pode ser mais reativo com o cobre mas o íon acetato tenha maior propensão a reagir com o(s) óxido(s) de cobre. Ou, alternativamente, pode ser que, desde o início da corrosão, o acetato nunca tenha reagido diretamente com o cobre, só reagindo com o *óxido* cuproso gradativamente produzido pelo H^+ . Ou, enfim, uma combinação dessas duas hipóteses. A distribuição percentual dos produtos em cada concentração testada (Tabela 2.3) fornece um indício nesse sentido, ao demonstrar a persistência de um pequeno percentual de cuprita mesmo após grande aumento da concentração de ácido acético, por exemplo.

Tabela 2.3: proporção percentual dos produtos finais em função da concentração (LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998, p. 4143).

Vapor acético (ppm)	cuprita (%) Cu_2O	Acetato básico de cobre (%) “ $Cu_4(OH)(CH_3COO)_7 \cdot 2H_2O$ ”	Acetato de cobre (%) “ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ”
300	5	-	95
200	6	5	89
100	6	69	25
50	46	45	9

Voltando a López-Delgado *et al.* (1998; 2001), identificou-se que, com o aumento da concentração, são produzidos também acetatos de cobre em algumas regiões (que seriam, mais precisamente, um acetato neutro dihidratado, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, e um acetato básico cuja fórmula postularam ser $Cu_4(OH)(CH_3COO)_7 \cdot 2H_2O$ por alegadamente ser isoestrutural ao acetato básico de cobalto, $Co_4(OH)(CH_3COO)_7 \cdot 2H_2O$, que apresenta padrão de DRX análogo), a partir de gotículas de ácido adsorvidas. Isto indicaria que o aumento da concentração provocaria uma mudança *qualitativa* no mecanismo de reação, não apenas quantitativa: essas gotículas incorporariam as moléculas circundantes e fariam-nas reagir com o cobre sobre o qual estão

aderidas, tornando-se a sede das reações químicas ocorrendo. E, como já referido, a 10 ppm foi obtida apenas cuprita amorfa, enquanto nas concentrações intermediárias identificou-se um acetato básico de cobre, que a 50 ppm tem formação incipiente, a 100 ppm é o *principal* produto, volta a reduzir-se a 200 ppm, e não é observado a 300 ppm, que é a concentração máxima, na qual se obtém 95% acetato de cobre neutro dihidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e 5% de cuprita (Cu_2O). Essa conclusão parece ser confirmada por análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA), que identificaram uma segunda perda de massa a 178°C , atribuída à desidroxilação do composto intermediário, cuja presença parece ser indicativa de um processo de corrosão incompleto (LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998; 2001).

Análises por μ -FTIR indicam que, a 10 ppm, a formação da primeira camada de corrosão (cuprita) deve-se à reação do cobre com moléculas de água. Aumentando-se a concentração para 50 ppm, a alteração do espectro evidencia a existência de grupos acetato coordenados com o cobre, “[...] provavelmente através de uma ligação monodentada, devido à grande separação entre as bandas assimétrica e simétrica (200 cm^{-1})” (LÓPEZ-DELGADO, 1998, p. 4144). A 100 ppm e ainda mais evidente a 200 ppm, a diminuição da separação dessas bandas explica-se pela ocorrência da formação do acetato de cobre, que se dá através do estabelecimento de uma estrutura dimérica na qual os dois átomos de cobre se ligam por quatro pontes acetato, estrutura por vezes referida como “lanterna chinesa” (Figura 2.5), comum especialmente nos complexos de carboxilatos de cobre (LÓPEZ-DELGADO, 1998; 2001; CATTERICK, THORNTON, 1977; GARNOVSKIĬ; KHARISOV, 2003, p. 74):

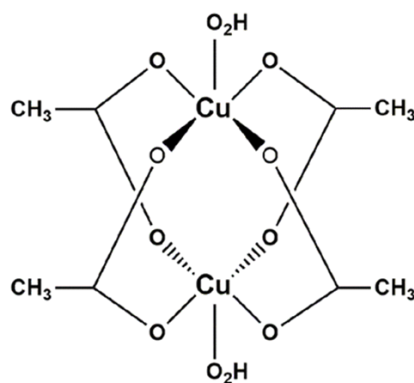
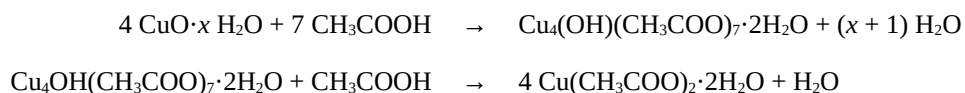


Figura 2.5: estrutura dimérica do complexo do acetato de cobre.

Além disso, detectou-se que o crescimento do acetato de cobre ocorre *sem* diminuição da cuprita, o que evidencia experimentalmente que a formação daquele não se dá em sacrifício desta. Em consequência, postula-se que o acetato de cobre seria formado por reação do ácido acético

diretamente com o cobre através de caminhos na cuprita porosa⁶². E dados obtidos por DRX indicam que o acetato básico de cobre não se formaria a partir da camada (interna) de cuprita, mas a partir da camada superficial hidroxilada e/ou hidratada, fornecendo as seguintes reações, de formação do acetato básico de cobre e sua subsequente transformação em acetato de cobre sob concentrações altas de ácido acético (LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998; 2001, p. 5207-5208):



Quanto à degradação, há dois fenômenos principais relacionados com o uso de verdes de cobre em documentos gráficos. Um primeiro diz respeito ao uso de tintas à base de verdigris sobre papel, em que ocorre o acastanhamento da tinta e finalmente a corrosão do próprio suporte, a celulose, que é um polímero orgânico que tem por monômero a celobiose e cuja estrutura está representada na Figura 2.6, abaixo.

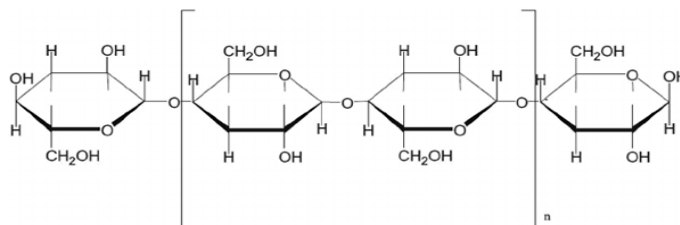


Figura 2.6: representação da cadeia polimérica da celulose, com as terminações nas extremidades e o monômero entre colchetes.

Um segundo fenômeno de degradação relaciona-se com o descolamento de uma tinta chamada verde-garrafa, que é feita com verdigris e ligantes proteicos (cola de pergaminho e provavelmente também clara de ovo) e encontrada em manuscritos iluminados feitos sobre pergaminho. Conforme Miguel (2012), tintas verde-garrafa encontradas em iluminuras românicas portuguesas sofrem intensa perda de coesão e de adesão ao suporte, mas não têm seu brilho ou sua intensidade afetados, ao mesmo tempo em que a superfície do pergaminho subjacente ao pigmento descolado não exibe nenhum sinal de degradação, evidências que apontam para o componente

⁶² Chamada corrosão “ninho de formiga”: “Os orifícios que penetram as paredes do cobre são geralmente difíceis de detectar a olho nu. Contudo, quando observados com microscópio ótico, cortes transversais de partes corroídas são caracterizadas por complicadas cavernas microscópicas conectadas por uma rede de túneis contendo óxido de cobre poroso (Cu_2O) em cavidades direcionais” (GIL, 2008, p. 21; EDWARDS, J. *et al.*, 1977; NOTOYA, 1991) na explicação da caracterização dos microtúneis por microscopia ótica). Um estudo lateral possivelmente interessante consiste em comparar este fenômeno com os veios intergranulares de cuprita mencionados por Hauptmann *et al.* (2002).

invisível da tinta como o centro do problema: o ligante. “Além disso, contrariamente ao que comumente se observa em outros pigmentos à base de cobre aplicados sobre pergaminho, nas tintas verde-garrafa não há evidência da corrosão do pergaminho pelo cobre.” (p. 65-66).

Na degradação do verdigris sobre papel – e mesmo sobre pergaminho, pelo menos (ou especialmente) nos casos em que um ligante sacarídico foi usado (cf., *e.g.*, KIREYEVA, 1995) – a tinta oxida e termina por corroer progressivamente o suporte, até que, no lugar em que antes havia letras, palavras e frases, restam apenas buracos no papel, com perda total da informação ali registrada. A Figura 2.7, abaixo, ilustra as fases desse processo. Ainda não se conhece todos os mecanismos de degradação, mas sabe-se que pode haver degradação de acetatos de cobre induzida por luz (SANTORO *et al.*, 2014, estudo em que a têmpera do verdigris foi preparada com óleo de linhaça); que não há necessariamente correlação entre a presença de cloretos básicos de cobre e a deterioração dos suportes; que é difícil estimar a influência da acidez e da oxidação na decomposição da celulose, mas o cobre e outros metais de transição são capazes de catalisar a oxidação da celulose em uma ampla faixa de valores de pH e, dessa forma, provocar significativa despolimerização da cadeia de celulose, parecendo mais determinantes para esse processo o(s) íon(s) metálico(s) específico(s) presente(s) e sua(s) concentração(ões) do que propriamente o pH; que a capacidade da celulose de absorver íons de cobre, que podem tomar o lugar do próton de grupos carboxílicos de celulosas total ou parcialmente oxidadas em certas condições ou que podem, ainda, complexar com grupos hidroxila; que a absorção do cobre aumenta consideravelmente com a formação de grupos carboxílicos na celulose como resultado de sua oxidação; e, particularmente interessante, que os acetatos de cobre são muito mais facilmente absorvidos pelas fibras da celulose do que outros pigmentos de cobre, sendo essa absorção fortemente influenciada pelo(s) “veículo”(s) usado(s) para produção da têmpera (“vinho, vinagre ou mel”) (BANIK, 2002; ŠELIH *et al.*, 2007). Estudo recente, em que se sintetizou acetatos neutro e básico(s) de cobre, verificou que ambos se transformaram em acetato básico 1:3:2 (com ou sem celulose presente) como produto intermediário do percurso de formação de óxido de cobre no papel e, ainda, que a goma arábica, um dos ligantes comuns para diversos usos do verdigris sobre papel, formou espécies de cobre reduzido na aquarela com verdigris em papel, as quais pareceram retardar a formação do produto final do processo de degradação, o óxido de cobre(II) (CuO) (WIGGINS *et al.*, 2019).

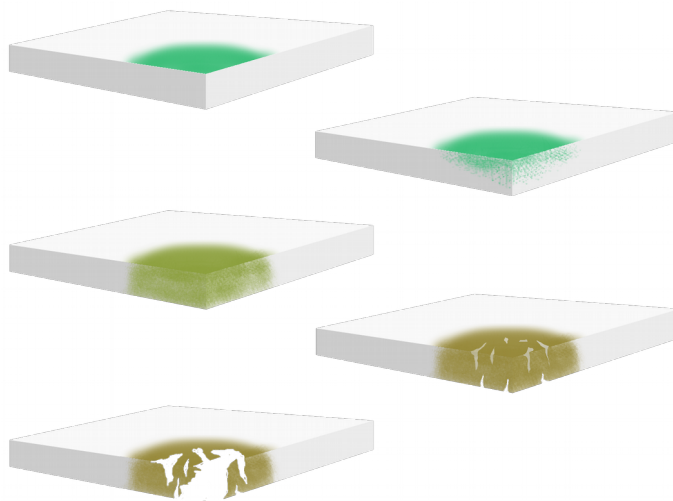


Figura 2.7: esquema do processo de degradação do acetato de cobre sobre papel.

A degradação das tintas ferrogálicas tem resultado similar e, segundo Rouchon *et al.* (2016), “[...] o mecanismo de cisão em cadeia [do papel] é impulsionado pelo impacto combinado do pH, do oxigênio e do ferro” (p. 773), revisando a crença estabelecida de que haveria dois processos independentes: uma hidrólise ácida, potencializada pela umidade, e a despolimerização oxidativa, provocada pela presença de oxigênio e íons livres de ferro(II). Esses autores propõem que a oxidação do íon Fe^{2+} acarreta a produção de íons hidrogênio (H^+). Em certas microrregiões, provaram que a acidez poderia atingir valores de $\text{pH} \sim 1$, o que produz uma cisão da cadeia de celulose à temperatura ambiente (cf. ROUCHON *et al.*, 2011; 2015; 2016).

Não obstante o metal presente e as moléculas envolvidas não serem os mesmos, não seria irrazoável pensar que os mecanismos de corrosão da celulose pelos pigmentos de cobre sejam análogos, pois não só ambos agem como catalisadores, como o cobre tem inclusive potencial de catálise oxidativa maior que o ferro e outros metais, tanto em valores de pH ácidos quanto alcalinos (SHAHANI; HENGEMIHLE, 1986; ŠELIH *et al.*, 2007). Aliás, interessantemente, nessa série ordenada de metais, em que o cobre (Cu) ocupa a primeira posição, o zinco (Zn) não só não apresenta *nenhuma* atividade catalisadora, como ainda observa-se que “[í]ons de Al, Ti, Zn e V normalmente *reduzem* a taxa de oxidação” (RYCHLÝ; STRLIČ, 2005, p. 14, *itálico nosso*). Essa característica do zinco permite cogitar-se da relevância da opção entre o cobre e o latão como ingrediente-base para a produção de verdigris relativamente às consequências futuras (para a conservação do papel). E confirma em termos modernos, científicos, algo que embasa uma constatação feita por Audemar (§ 151) sobre a (maior ou menor) facilidade com que o vinagre corrói o cobre (puro ou com zinco): “E no inverno e no verão, de acordo como você encontrar mais

ou menos calor no esterco, você vai assim medir o seu tempo de trabalho; e também consoante as placas sejam feitas de cobre ou latão, conforme dito anteriormente, sabendo que, se elas forem de cobre o trabalho vai ser feito – isto é, a cor será feita mais cedo; mas *se elas forem feitas de latão será mais longo até que esteja feito*” (MERRIFIELD, 1849, p. 118, grifo nosso). Encontra-se fragmentadamente na literatura, em contextos diversos, indícios desse potencial inibidor de corrosão do zinco (*e.g.*, MILLAR *et al.*, 1992; JOO *et al.*, 1996; NAKAMURA *et al.*, 1998; TRENTIELMAN *et al.*, 2002).

Tratamentos de estabilização promissores específicos para o verdigris, como a solução de benzotriazole em etanol (*e.g.*, HOFMANN *et al.*, 2016), têm sido propostos, mas ainda não há compreensão dos processos de reação química ao nível molecular de forma equivalente ao que já se alcançou relativamente às ferrogálicas⁶³.

2.2.1 Prejuízos decorrentes do acastanhamento dos acetatos de cobre: o caso das cartografias portuguesa, espanhola e francesa e o código cromático comum a elas

O acastanhamento e escurecimento do verde pode afetar de forma significativa a compreensão de obras em que o pigmento foi utilizado. E, ao contrário do que se poderia imaginar a princípio, não se trata de um *mero* inconveniente estético, pois esta dimensão integra o núcleo do problema, influenciando direta e profundamente a forma como esses registros históricos são usados, percebidos e fruídos. Em mapas cujos rios e mares, originalmente pintados de verde, tenham se tornado castanhos, zonas que deveriam ser vistas como faixas litorâneas de mares, lagos ou rios parecem, em vez disso, representar regiões montanhosas ou rochosas. Eventualmente pode-se inclusive estar diante da representação de uma faixa de corais, como ocorre no mapa visto na Figura 2.8, que poderia ser indevidamente interpretado como contendo a indicação de uma inexistente cadeia de montanhas terrestres. E rios hoje castanhos podem dar a entender erroneamente a presença de faixas de terra ou zonas descampadas, como no caso da Figura 2.9:

⁶³ Para uma avaliação recente das atuais propostas de tratamento, cf. MALEŠIČ *et al.*, 2015.

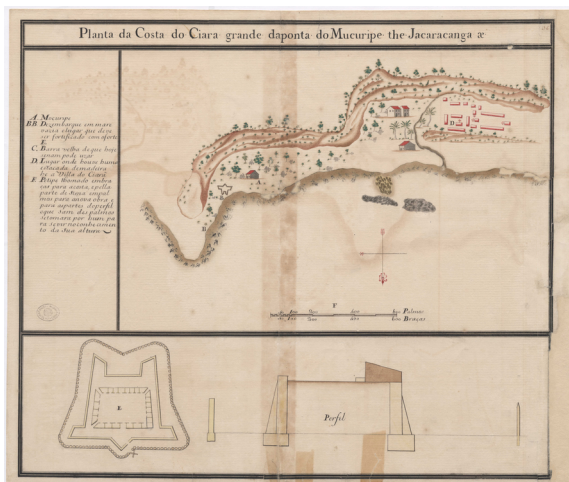


Figura 2.8: “Planta da Costa do Ciara grande da ponta do Mucuripe the Jacaracanga a”, planta manuscrita, [1763], escala [ca. 1:14.000], 33,8 x 40,2 cm em f. 35 x 42,7 cm, Arquivo Histórico Ultramarino, Lisboa, cota “AHU_CARTm_015, D. 940”.



Figura 2.9: “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco [...]”, planta manuscrita, [1763], escala indeterminável, 34 x 42,3 cm em f. 35 x 42,8 cm, Arquivo Histórico Ultramarino, Lisboa, cota “AHU_CARTm_015, D. 929”.

De fato, os mapas portugueses, espanhóis e franceses dos séculos XVII e XVIII parecem ter seguido um código cromático uniforme – código que teria abrangido, portanto, não apenas os territórios metropolitanos desses países europeus como seus prolongamentos coloniais então existentes em vários continentes – ultrapassando-se a função técnico-informacional e alcançando-se a representação de fenômenos, para usar a terminologia da Ciência da Informação (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Sabe-se de trocas intelectuais e liberais entre Portugal e outras nações europeias desde pelo menos o final do século XV, a exemplo da Itália no campo da arquitetura e/ou engenharia, cujo nacional Andre de San Savino permaneceu em Portugal a convite de D. João II por nove anos (1451-1500), seguido de outros conterrâneos, tendo igualmente ocorrido a ida de portugueses no sentido contrário para longos estudos e havido contato lusitano direto com os tratados de autores renascentistas italianos, alguns dos quais foram inclusive traduzidos ao português: Sagredo, Vitruvius, Alberti, Palladio (ZENKNER, 2002). O fluxo de intercâmbio didático-profissional entre países europeus teve razoável persistência mesmo em contextos belicosos, e surgiram em Portugal inclusive obras autorais dedicadas a transmitir conhecimentos técnicos de arquitetura e engenharia militar, como o *Methodo Lusitanico de Desenhar as Fortificações das Praças Regulares e Irregulares* (1680), do então engenheiro-mor e cosmógrafo-mor do reino, Luís Serrão Pimentel.

Mas foi em 1722 que Manoel de Azevedo Fortes (1660-1749) publicou o *Tratado do modo*

o mais fácil de fazer as cartas geográficas, assim de terra como de mar, e tirar as plantas das praças, e, em 1728-1729, *O Engenheiro Portuguez*, escrito em dois tomos, que foram as primeiras publicações surgidas no território lusitano especificamente sobre práticas cartográficas contendo as convenções cromáticas em questão. O conteúdo destes dois tratados centra-se em ensinamentos de geometria, o que não constitui em si nenhuma inovação, mas as últimas três páginas do primeiro deles contêm orientações precisas acerca de como “aguar”⁶⁴ os mapas (FORTES, 1722: Tomo I, p. 198-200) e, no segundo, o autor vai além. Na seção “Regras” do Capítulo X do Livro III do Primeiro Tomo d’*O Engenheiro Portuguez*, há um extenso conjunto de instruções sobre quais tintas deveriam ser usadas, quando e de que forma, incluindo, por exemplo, instruções quanto à ordem com que deveriam ser aplicadas (FORTES, 1728, p. 412-453). A referida seção inicia-se com a apresentação de doze regras principais, às quais se seguem considerações mais extensas e, segundo o próprio autor, *menos principaes*:

- 1 Toda a obra de pedra, e cal nas Fortificações, que chamaõ alvenaria, se deve riscar, e lavar, ou dar aguada de vermelho.
- 2 Toda a obra de terra, se deve riscar, e lavar de preto.
- 3 Toda a obra em projecto para executar, se lava de amarello.
- 4 Se o projecto não he rezoluto, as linhas são de pontinhos com a aguada de amarello.
- 5 A obra de pedra e cal arruinada se risca de linhas pontuadas de vermelho, e aguada do mesmo.
- 6 As obras de terra arruinadas, se riscaõ de linhas de pontinhos em preto, e aguada de tinta da China.
- 7 As linhas pontuadas de vermelho se devem usar para donotar os subterraneos do nivel da Campanha para cima, e as pontuadas em preto do nivel da Campanha para baixo; o que facilmente se conhece pelos lugares em que se achaõ.
- 8 As obras e qualquer qualidade, que sejaõ devem ser lavadas com tinta mais forte para a parte de cima, do que para o pè; mas esta tinta deve ser diminuida, ou adoçada insencivelmente para o pè da obra.
- 9 Em tudo que he mar, rio, ribeira, fe deve dar aguada adoçada de verdete liquido, chama aguada de rios.
- 10 Os foços secos se lavaõ de cor de terra diminuida, e havendo refocete, se deve riscar por duas linhas paralelas, e huma aguada cor de terra em meia tinta.
- 11 Os caminhos, as ruas das praças, ou das hortas, os jardins e os pateos, e tudo o mais, que he descoberto dentro das Praças, se deve deixar com a brancura do papel.
- 12 Os Templos, Igrejas, Ermidas &s. Se levaõ em todo o seu vaõ de huma tinta inteira de carmim, para destinação de quesquer outros edificios; e se o ponto da planta o permitir, se lhe deixará huma Cruz no altar mòr, formada de linhas de tintas da China.

⁶⁴ O *lavado* é, atualmente, uma determinada técnica de aquarela, mas naquele contexto pode ser tomada como um sinônimo de aquarelar, vistas as instruções específicas que eram dadas para o lavado de cada parte dos mapas.

Estas são as maximas, ou regras principaes, estabelecidas por convenção dos melhores Dessenhadores da Europa: as menos principaes severão no discurso deste Capitulo. (p. 412-413)

Ao menos partindo-se da nossa perspectiva moderna, a existência de convenções dessa natureza, destinadas a estabelecer padrões profissionais supra-subjetivos não causa surpresa, uma vez que já nos é plenamente familiar a ideia de despersonalização do trabalho produzido – a adoção por cada cartógrafo de um esquema de coloração ao seu gosto significaria uma transmissão-compreensão de informação não só ineficiente como possivelmente de todo ineficaz. Mas importa observar que, à época, ao contrário da perspectiva artística então vigente, em que tinha lugar uma ampla liberdade estética, a atividade dos engenheiros militares tinha presumidamente finalidades muito concretas. Especificamente em relação às colônias, seus territórios precisavam ser reconhecidos e representados, inclusive como condição necessária para defini-los e controlá-los, e não apenas. Progressivamente, os engenheiros militares tornaram-se responsáveis também por funções civis, como a planificação de cidades, de equipamentos urbanos, de obras públicas, religiosas e mesmo privadas, comerciais e até residenciais, tendo Portugal investido, notadamente no Brasil, na construção de fortificações para defesa de pontos estratégicos, na organização de serviços públicos em povoados consolidados e no mapeamento das terras possuídas (PRATA, 2011; TAVARES, 2000), resultando na necessidade de investimento na própria constituição de um corpo de profissionais aptos a conduzir intelectualmente essa empreitada:

[D]eve-se reconhecer que em função de necessidades práticas, seja no campo da defesa militar, seja no campo das construções para fins administrativos, o processo de colonização exigiu uma atenção permanente por parte da Metrópole portuguesa, no que se refere às necessidades de importação e formação de arquitetos militares (ASSOCIAÇÃO, 1977, p. 41).

Em todo caso, contudo, impressiona o escopo de abrangência desta convenção. Com efeito, Fortes afirma que “[e]sta Arte [de desenhar as plantas militares] até o presente não tem sido praticada neste Reino, nem as suas regras conhecidas”, de modo que, “[c]omo nesta materia se não acha nada escrito no nosso idioma, me pareceo seria de não pequena utilidade, ensinar nesta Geometria a Pratica do Dessenho, e o que se deve observar no risco das plantas Militares”, registrando que faz eco a práticas aprendidas noutros lugares. Apesar de Fortes esclarecer que “[...] estas maximas, ou regras distinguem o dessenho da pintura, e da minhatura”, logo reconhece que é necessário um pendor artístico e que não será todo engenheiro, por melhor que seja, que se

tornará um exímio desenhista, registrando que os alunos ingressos nas Academias Militares dos “Reinos do Norte” que optam pela carreira de engenharia começam logo por aprender desenho, a fim de serem prontamente identificados aqueles que possuam habilidades artísticas e que eventualmente seguirão essa trilha na profissão. Não obstante, é assertivo ao afirmar que todos “[...] *devem saber as regras para julgar das obras, que se expressão nas plantas, e riscalas segundo as mesmas regras, ainda que não com tanto primor*”, deixando claras a dimensão técnica, não artística, e a natureza obrigatória, não facultativa, dessas convenções (FORTES, 1728, p. 410-411).

Como se pode supor, a expressão “Reinos do Norte” constitui uma referência à experiência pregressa de Fortes: somente após ter recebido formação em Espanha e em França e ter trabalhado em Itália que regressa a Portugal, em 1695, assumindo a posição de professor de matemática na Academia Militar, então conhecida como Aula Militar de Fortificação. Em 1719, após outras funções, é nomeado Engenheiro-Mor do Reino de Portugal, posição na qual publica os tratados mencionados (BUENO, 2007; RIBEIRO, 2008). Esse intercâmbio não só era frequente como os engenheiros militares chegaram a ser considerados os principais transmissores da cultura renascentista e tendo sido os tratados da época transmitidos por vasto território europeu justamente através desses profissionais (ZENKNER, 2002).

Seria possível cogitar-se que a origem das práticas de desenho trazidas ao contexto lusófono por Fortes tivesse sido a Espanha, nação metropolitana mais próxima geograficamente da sede do império colonial português e responsável por sua única fronteira continental europeia. Aponta nesse sentido o fato de que, na guerra de sucessão do trono espanhol (1701-1713), a escassez de engenheiros e a necessidade da adoção de conhecimentos técnicos adequados foi enfrentada pelo rei Luís XIV de França enviando, em 1704, alguns oficiais para a frente de batalha com Portugal, não ao acaso tendo sido criado, em 1711, o Corpo de Engenheiros Militares e, em 1716, inaugurada a Real y Militar Academia de Matemáticas de Barcelona, que começa a funcionar em 1720 (CAPEL *et al.*, 1988), quando passa a ser reconhecido o uso de convenções padronizadas na produção de mapas pelos engenheiros militares espanhóis:

Su producción cartográfica fue muy importante y obedecía a unas normas muy precisas relacionadas con los materiales, orden de aplicación y código de colores. Estas normas aparecen recogidas en distintos tipos de fuentes documentales entre las que destacan los textos académicos de carácter artístico (GIMÉNEZ PRADES *et al.*, 1999, p. 142).

E efetivamente existem textos espanhóis com o mesmo código de cores descrito por Fortes, tanto na forma de tratados – a exemplo do *Método Práctico para el Dibujo Lavado, Pintura de Aguada y de Iluminación*, de D. J. A. y L., publicado em Barcelona, em 1833 –, quanto sob a forma de cadernos de apontamentos – tais como o *Apuntes sobre dibujo y arquitectura*, mais antigo (1776), produzido pelo cadete do Regimento de Infantaria de Saboia Joseph Fernandez de Olarte (GIMÉNEZ PRADES *et al.*, 1999).

Todavia, observa-se que é do livro *Les Règles du Dessein et du Lavis pour les plans des ouvrages et des bâtiments, tant de l'Architecture militaire que civile*⁶⁵, publicado por M. Buchotte em Paris, em 1722⁶⁶, que Fernandez de Olarte obtém suas lições, chegando a reproduzir alguns trechos quase literalmente. De fato, Buchotte (1743, p. 1-32) dedica toda a Primeira Parte de sua obra às cores, tintas e instrumentos necessários para o lavado, havendo ainda instruções sobre aquarela presentes em todo o restante da obra. E, antes desse, fora impresso em Paris outro tratado, este anônimo, intitulado *L'Art de Dessiner proprement les Plans, Profils, Elevations Geometriales et Perspectives soit d'Architecture Militaire et Civile avec tous les secrets les plus rares pour faire les couleurs avec lesquelles les Ingenieurs represent les divers materiaux d'une Place*⁶⁷ (1697).

Mas o primeiro manual sobre a aplicação de aguarela a desenhos técnicos de arquitetura com instruções acerca do uso de cores foi impresso em Lyon, em 1687. De Henri Gautier, o *L'art de laver, ou nouvelle manière de peindre sur le papier suivant le coloris des desseins qu'on envoie à la Cour*⁶⁸ ensaia inclusive a formulação de uma teoria de cores: “*Les Couleurs principales font le Noir, & le Blanc, le Violet, & le Jaune: & toutes les autres comme font le Bleu, le Rouge, le Vert, &c. dérivent de ces quatres principales*”⁶⁹ (GAUTIER, 1687, p. 33). E chega mesmo a registrar descrições detalhadas o suficiente para que um leitor conseguisse não só sintetizar todos esses pigmentos como, ainda, reconhecer a qualidade dos diversos tipos de pigmentos de cada cor (GAUTIER, 1687, p. 52-54, 55-59).

Até onde se tem registro, portanto, a cadeia de transmissão de conhecimento identificada permite falarmos num código cromático cartográfico militar comum à França, a Portugal e à

⁶⁵ Em tradução livre: “As Regras do Desenho e do Lavado para os planos de obras e edifícios, tanto da Arquitetura militar quanto civil”.

⁶⁶ A edição consultada para este fim, contudo, foi a de 1743.

⁶⁷ Em tradução livre: “A Arte de Desenhar adequadamente as Plantas, Cortes, Elevações Geométricas, e Perspectivas seja da Arquitetura Militar ou Civil com todos os segredos mais raros para fazer as cores com as quais os Engenheiros representam os diversos materiais de um Local”.

⁶⁸ Em tradução livre: “A arte de lavar, ou a nova maneira de pintar o papel seguindo as cores dos desenhos que se envia à Corte”.

⁶⁹ Em tradução livre: “As Cores principais são o Negro, e o Branco, o Violeta, e o Amarelo: e todas as outras como são o Azul, o Vermelho, o Verde, etc., derivam dessas quatro principais.”

Espanha que parece remontar à obra de Gautier, ainda que tenha pouco depois cedido destaque para Vauban, com seu *Instruction aux ingénieurs et dessineurs* (1714), e, posteriormente, para o próprio Buchotte (BOUSQUET-BRESSOLIER, 2008; WARMOES, 2008).

Os próprios trabalhos realizados pelos engenheiros militares portugueses a partir das publicações de Manoel de Azevedo Fortes confirmam a existência dessa cadeia de conhecimento, que atinge as colônias ibéricas através da formação dos quadros militares. Veja-se, *e.g.*, o caso do engenheiro militar Miguel Luís Jacob:

[D]ezenas de peças cartográficas, com evidentes afinidades entre si, usam os mesmos códigos de representação e constituem o resultado de um levantamento sistemático, situado em meados de Setecentos, que se integra ainda nas recomendações do anterior engenheiro-mor, Manuel de Azevedo Fortes, figura tutelar da academia de fortificação, com quem o então engenheiro-mor Manuel da Maia tinha trabalhado. [...] O notável número de desenhos assinados por Miguel Luís Jacob, alguns dos quais com assistência do ajudante Anastácio de Sousa Miranda, revela o convívio natural e ágil com as técnicas e códigos de representação, em especial no que se refere à distinção entre o existente e o projectado, o respectivo código de cores, também respeitado no que se refere aos materiais (CONCEIÇÃO, 2011, p. 6-13).

De fato, foram enviados para o Brasil especialistas nas ciências das fortificações, portugueses e estrangeiros, “[p]rovavelmente formados na Aula de Fortificação de Arquitetura Militar de Lisboa – ou em outras academias de Portugal ou da Europa – manuseando com fidelidade tratados como *O engenheiro português* ou o *Método luzitânico*” (SCHLEE *et al.*, 2010, p. 36).

Na perspectiva atual, todos esses indícios apontam no sentido do reconhecimento de um *código de interpretação*, aplicável a vasto universo documental cartográfico, o que é positivo pelo interesse que pesquisadores da História, da Ciência da Informação e de outras áreas nele têm, mas que aponta a necessidade de especial atenção à dimensão microscópica desses itens.

No caso português, Fortes refere o uso de verdes orgânicos (com ou sem a adição de verdigris) para pintar áreas de vegetação ou cultivadas, como o verde-lírio, indicado para a representação de “[...] pomares, olivais, e arvoredos” (p. 435) e de “[...] terras lavradas, hortas e jardins” (p. 438), mas prevê na sua nona regra básica o uso do verde feito a partir de receita de verdigris para corpos de água (FORTES, 1728, p. 412, 414).

Gautier afirmou tanto que “[...] *si vous mêlez un jaune avec un violet vous ferez un vert*”⁷⁰

⁷⁰ Em tradução livre: “se você misturar um amarelo com um violeta você fará um verde”.

(1687, p. 33), como listou diversas outras espécies de pigmentos ou corantes disponíveis para produzir verde (p. 37):

Pour le Vert:

27 Le Vert distillé & le Vert de vessie.

28 La terre verte.

29 Le Vert de gris broyé avec du vinaigre, & du Tartre.⁷¹

O anônimo *L'Art de Dessiner...* (1697) igualmente refere espécies de verdes, como o próprio verde de íris (cf. p. 11, 55, 78), mas menciona o verdigris no tópico relativo à pintura das árvores (p. 100) e chega a descrever, em uma das seções anexas denominadas “segredos”, uma receita completa de purificação de verdigris⁷², cujo produto deveria ser destinado à pintura de “águas mortas” (corpos d’água não comunicantes; p. 222-224), dentre outros usos para a cor verde descritos a partir do Capítulo X.

Não há dúvidas, portanto, do papel central que esse pigmento ou grupo de pigmentos desempenhou nas manifestações não só artísticas como técnicas do conhecimento produzido nos séculos XVII-XVIII, e fica evidente o prejuízo informacional e, consequentemente, histórico decorrente dos danos observados.

⁷¹ Em tradução livre: “Para o Verde: // 27 O Verde destilado e o Verde ‘vessiê’. // 28 A terre-verte. // 29 O verdigris moído com vinagre e tártaro.”

⁷² Tal como visto na nota 27 (p. 30, acima), receitas de “purificação” do verdigris tinham por objetivo transformar uma versão mais “crua” desse pigmento, aqui entendido como um acetato básico de cobre, idealmente tornando-o um acetato neutro de cobre.

3 RESULTADOS ANALÍTICOS

Com o objetivo de reconstruir os processos originais de síntese de pigmentos, presumidamente empregados na confecção dos artefatos selecionados para estudo de caso, as receitas relevantes nos tratados e receituários inicialmente selecionados (Seção 2.1, p. 17 e ss., acima) foram identificadas, associadas por similaridade de processos, executadas e tiveram seus resultados analisados. Paralelamente, foram caracterizados aqueles artefatos, para posterior comparação dos resultados encontrados.

Cumprе ressaltar que a aquisição de dados sobre os artefatos estudados nas Seções 3.2.1 a 3.2.3 foi objeto de iniciativas ou projetos anteriores do DCR/FCT/UNL, sendo os resultados então obtidos aqui revisitados – com atenção dedicada aos verdes, que foi a cor menos aprofundadamente estudada nos trabalhos feitos até aqui, e menos sujeita a comparação com reproduções atuais de receitas antigas – e eventualmente discutidos em função dos novos dados, *i.e.*, dos resultados originais, que são aqueles apresentados nas Seções 3.1 e 3.2.4.

Quanto à caracterização molecular, observa-se que técnicas de análise de obras de arte têm desempenhado um importante papel no diagnóstico, exame de autenticidade e, ainda, na detecção de desenhos subjacentes ou alterações realizadas pelo próprio artista. Para ser possível comparar os resultados das caracterizações dessas reproduções (Seção 3.1, p. 76 e ss., abaixo) com os das análises realizadas sobre os artefatos estudados (Seção 3.2, p. 111 e ss., abaixo), ambas precisam ser feitas com recurso a um “denominador comum”, *i.e.*, a um conjunto mínimo de técnicas coincidentes. Mas, além destas, compostos sintetizados podem ser caracterizados por outras técnicas, quer por serem “destrutivas” (ver comentário ao uso deste termo logo abaixo), quer por exigirem amostras quantitativamente maiores, por exemplo.

A progressiva construção e desenvolvimento da Ciência da Conservação viabiliza a utilização, na preservação do patrimônio, de métodos científicos amplamente difundidos em outras áreas, e contribui para a compreensão físico-química das variadas substâncias empregadas, das interações entre elas e dos mecanismos de degradação envolvidos nos processos causados por agentes externos, conhecimentos esses essenciais para a adoção de estratégias de minimização do decaimento desses materiais que sejam, a um só tempo, eficazes e responsáveis.

Alguns pontos, contudo, permanecem sem consenso ou com múltiplas interpretações, como é o caso da classificação dos métodos de exame e análise e suas próprias definições. De forma genérica, esses são atualmente classificados em *destrutivos*, que fazem uso de microamostras retiradas do bem cultural, e *não-destrutivos*, quando realizados diretamente na obra sem retirada de

amostras. Essa nomenclatura, porém, é não apenas alienante como tampouco alcança a compreensão exata daquilo que os métodos representam, criando um falso entendimento sobre a técnica e sua abordagem, algo potencialmente perigoso neste trabalho essencialmente multidisciplinar.

Como bem observado por Wouters (2008, p. 75; MELO *et al.*, 2018), as dificuldades já começam em torno do termo *análise*, e agravam-se quando outros, como *destrutividade* e *invasividade*, são acrescentados, posto que muitos profissionais não se encontram familiarizados com eles. Essa terminologia cria desnecessariamente uma certa ‘polarização’ indevida entre as diversas técnicas existentes, na medida em que a carga semântica atribuída a técnicas descritas como destrutivas ou invasivas gera uma rejeição precipitada e também um falso entendimento quanto a que *dano* está em jogo e ao quê poderiam realmente causar.

Não existe uma definição objetiva para o que se considera por ‘dano’ e, ainda que possa ser entendido como *uma mudança indesejável no estado geral do objeto*, não há como objetivá-lo⁷³. Se, por um lado, a retirada de uma microamostra para uso em ferramentas analíticas “destrutivas” constitui um dano, por outro, trata-se de uma lesão microscópica, invisível a olho nu. Já a energia aplicada diretamente por ferramentas “não destrutivas” sobre a obra (em vez de sobre uma amostra dela retirada) causa, ela própria, alterações físico-químicas no ponto em que incide, eventualmente chegando a provocar processos de degradação (SMITH, G. *et al.*, 2001; SMITH, G.; CLARK, 2001; PUCHINGER *et al.*, 2005; SANTIS *et al.*, 2007). Mattei *et al.* (2008) relatam, por exemplo, a degradação da azurita por laser Raman, e Burgio e Clark chegam a afirmar, de uma forma geral, que “[...] compostos contendo quer ferro ou cobre[,] que têm bandas de absorção eletrônica na região do infravermelho próximo, ou fluorescem ou mesmo queimam sob o feixe quando excitados em 1064 nm” (2001, p. 1520).

Portanto, ainda que de maneiras diferentes, métodos ditos destrutivos e não-destrutivos provocam, ambos, danos não visíveis à vista desarmada, de modo que, na perspectiva menos crítica possível, “[...] não existe[iria] nenhum dano, se ele não pode ser visto”, enquanto que, na mais crítica, “não há[veria] danos se a matriz da composição molecular no local de medição não mudou acima de desvios experimentais ou para além de um nível predefinido de tolerância” (WOUTERS,

⁷³ “Os conceitos de ‘dano’ e ‘deterioração’ são fundamentais ao Restauro, porque de fato justificam a própria existência da atividade. São ideias simples, e talvez tenda-se a crer que são também objetiváveis, mas nesse sentido seria um erro grave identificar alteração com deterioração. A alteração física é objetivável, mas a deterioração absolutamente não é. [...] [C]omo estabeleceu Staniforth (1994), uma definição precisa de deterioração só pode incluir duas características: 1. É uma alteração material do objeto. 2. É uma alteração que se valora negativamente. A primeira característica é objetivável; a segunda, subjetiva.” (MUÑOZ VIÑAS, 2010, p. 105-106).

2008, p. 75-76).

O trabalho do cientista da conservação consiste, dentre outros aspectos, na utilização de ferramentas complementares para obtenção de uma caracterização mais completa da obra. Por vezes e em alguns tipos de materiais e objetivos investigativos, a utilização de técnicas que não pressupõem a retirada de microamostras pode ser suficiente. Não obstante, noutras vezes, as informações alcançadas por análises feitas em microamostras podem ser indispensáveis para desvendar o processo de degradação em curso, condição necessária para uma tomada de decisão responsável sobre o método de estabilização a ser empregado (se algum for possível).

Outras classificações, mais complexas, parecem desnecessárias. Adriaens, por exemplo, faz uma classificação tripartite, em que considera haver técnicas verdadeiramente não-invasivas, que não exigiriam microamostra, técnicas microdestrutivas, que danificariam o objeto e poderiam precisar de microamostra, e, por fim, técnicas não-destrutivas, que permitem que “[...] a amostra ou o objeto completo possam ser reanalisados (por outra técnica) para investigação adicional” (ADRIAENS, 2005, p. 1504), o que não deixa de ser confuso ou simplesmente redundante, posto que, nesta terceira categoria, ao mencionar “amostra”, incorre em casos já abrangidos pela primeira e, com “objeto completo”, volta à segunda categoria. Se, porém, tivéssemos que construir uma classificação tripartite alternativa, sugeriríamos que, entre os extremos *destrutivo*, que exige e destrói uma amostra, e *não-invasivo*, que a dispensa, constasse uma categoria intermediária *invasiva não-destrutiva*, em que seriam inseridas as técnicas que requerem uma amostra mas não a destroem, permitindo sua reutilização.

Logo, é preciso reconhecer investigações nas quais a retirada de microamostras represente um mal menor, irrelevante até, se comparado ao considerável benefício proporcionado por resultados somente possíveis a partir da complementaridade das técnicas. Uma vez aceita a importância desse “cálculo” – infelizmente não quantificável –, fica evidente que discussões sobre destrutividade (e todos os seus sinônimos) em termos fundamentalistas podem ser satisfatoriamente evitadas.

Concretamente, no âmbito desta tese foram utilizadas: μ -EDXRF, ferramenta de escopo elementar; μ -FTIR, μ -Raman e DRX, que permitem realizar caracterizações em nível molecular (pormenores no Anexo V, p. 251 e ss., abaixo); e, ainda, observação à vista desarmada e sob microscópio, e fotografia com luz visível, luz rasante e luz transmitida.

μ -EDXRF foi invariavelmente a técnica usada para obtenção de informação sobre os elementos químicos presentes em cada ponto ou amostra analisado. Em seguida, quando em laboratório, a análise molecular foi realizada prioritariamente por μ -FTIR – reanálise foi executada

pontualmente dois anos após, para avaliar eventual modificação dos pigmentos sintetizados (Seção 3.1, p. 76 e ss., abaixo), sendo estes resultados mencionados apenas nos casos em que alguma discrepância foi efetivamente observada – e complementada por μ -Raman. Quando a caracterização foi feita *in situ*, porém, μ -Raman foi a técnica molecular utilizada em primeiro lugar. DRX foi usada apenas em relação às amostras de pigmento em pó sintetizadas por reprodução de receitas antigas (Seção 3.1).

As seções seguintes deste capítulo apresentam os dados, espectros e resultados mais relevantes, enquanto a íntegra dos espectros encontra-se disponível na Seção 2 do Anexo III (p. 209 e ss., abaixo).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

Os produtos obtidos a partir da reprodução historicamente informada das receitas referidas na Seção 2.1 (p. 17 e ss., acima) – que se encontram transcritas no Anexo I (p. 181 e ss., abaixo) – foram analisados com o objetivo de determinar-se sua composição química – para um modelo teórico atual da formação dos acetatos de cobre, conferir Seção 2.2 (p. 56 e ss., acima).

Os resultados – resumidos no Anexo II (p. 203 e ss.) e, em versão graficamente expandida, em tabela em formato A3, que acompanha em separado tanto a versão impressa deste texto quanto (como arquivo/ficheiro distinto) a versão digital – são a seguir agrupados em função do composto caracterizado: as amostras no **grupo I** têm predominantemente acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), acompanhado de óxidos de cobre (CuO e Cu_2O) e, possivelmente, de pequena quantidade de acetato básico de cobre de fórmula $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; nas do **grupo II**, o mesmo acetato neutro de cobre acrescido de oxalatos, especialmente oxalato de cobre di-hidratado ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (**subgrupo II-a**), mas também oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (**subgrupo II-b**) e acetato de zinco (provavelmente na sua forma di-hidratada, mais comum: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (**subgrupo II-c**), destacando-se a coincidência de certas características espectrais de amostras deste grupo com o verde-garrafa medieval (ver Seção 3.2.1.1, p. 112 e ss., abaixo) e a aparente relação com a utilização (isolada) de mel como aditivo na receita; no **grupo III**, o acetato neutro de cobre com cloretos de cobre, principalmente – ou provavelmente – atacamita (um dos isomorfos de fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), eventualmente acompanhados de nantoquita (CuCl) (**subgrupo III-a**), e até mesmo de uma provável – mas instável – amineíta ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$) (**subgrupo III-b**); por fim, no **grupo IV**, foram reunidas quatro amostras únicas, algumas delas de difícil ou impossível caracterização.

Grupo I (acetato neutro)

O primeiro – e mais numeroso – grupo de pigmentos cuja síntese foi bem-sucedida concerne ao acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Uma amostra representativa desse produto decorre da execução da receita CSAC-2s, tomada nos termos da receita § 1.16.5 do Ms. Montpellier, que encontra equivalência na receita § 36 de Teófilo, por exemplo, em ambas referido o pigmento a ser formado como “verde espanhol”. A análise por μ -EDXRF (Figura 3.1, abaixo) determinou a presença relevante de cobre apenas⁷⁴ e as bandas observadas no espectro de μ -FTIR (Figura 3.2, abaixo) coincidem com aquelas encontradas por Salvadó *et al.*, (2013, p. 50, Fig. 1a, terceira linha) e San Andrés *et al.* (2012a, p. 250). Os picos fortes em 3476, 3374 e 3272 cm^{-1} correspondem a distensões OH da única molécula de água que está associada ao íon acetato e se devem a três vibrações distintas de distensão da hidroxila (MUSUMECI; FROST, 2007). As duas bandas fracas e largas em 2988 e 2941 cm^{-1} , devidas a distensões assimétrica e simétrica da ligação C–H respectivamente, são comuns nos espectros dos acetatos em geral (NAKAMOTO, 2008). A banda fraca em 1647 cm^{-1} deve-se à deformação HOH; o pico forte em 1602 à distensão assimétrica do grupo COO; o pico forte em 1445 cm^{-1} à deformação assimétrica do grupo CH_3 ; o ombro forte em 1421 cm^{-1} à distensão simétrica do grupo COO; o pico médio em 1354 cm^{-1} à deformação simétrica do grupo CH_3 ; os picos fracos em 1052 e 1033 cm^{-1} a vibrações por balanço (*rocking*) do grupo CH_3 ; o pico médio em 692 cm^{-1} à deformação OCO; e aquele em 628 cm^{-1} , também médio mas menos intenso, à deformação fora do plano COO. Em suma, a Figura 3.2 espelha o espectro de amostras comerciais do composto (SILVA, C. *et al.*, 2006; cf. Figura III.1.6).

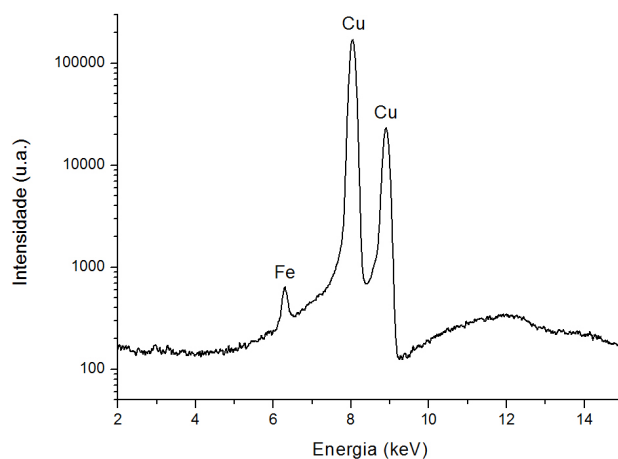


Figura 3.1: espectro μ -EDXRF do pigmento CSAC-2s em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).

⁷⁴ Desprezada, obviamente, a presença vestigial de ferro observada antecipadamente no cobre utilizado como ingrediente na execução das receitas.

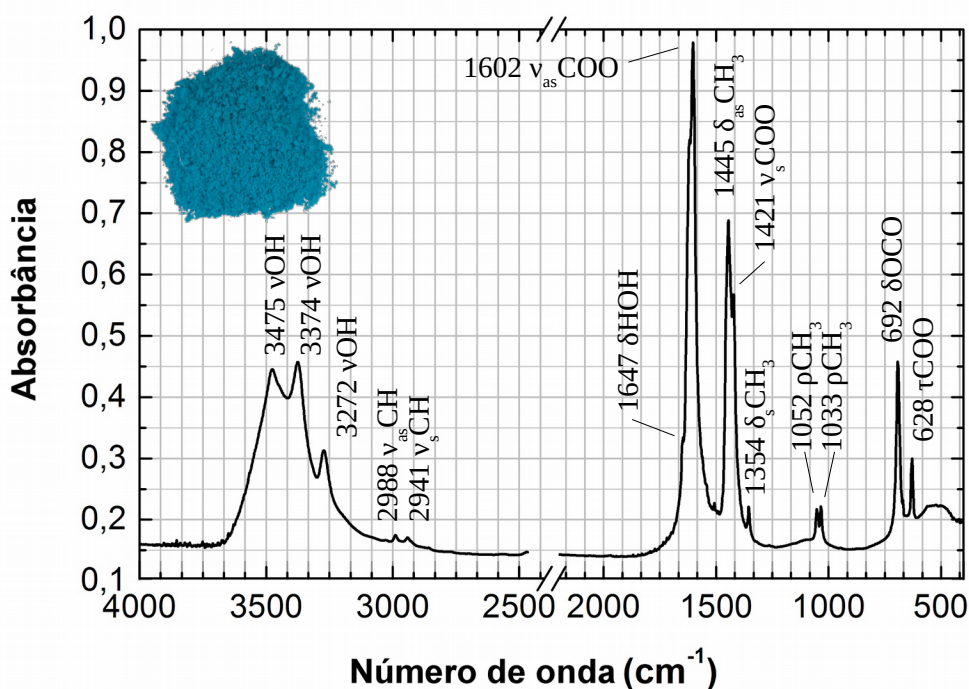


Figura 3.2: espectro μ -FTIR (KBr) do pigmento CSAC-2s em pó, com a indicação do número de onda e da vibração atribuída a cada banda: acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).

A análise posterior for μ -FTIR (CD) (da amostra CSCV-2s) e as análises por Raman (das amostras CSCV-2s e CSCC-2s; espectro desta última abaixo, Figura 3.3) e DRX (da amostra CSCC-2s, v. Figura III.2.4.1, Anexo III, p. 231, abaixo) confirmam a presença do composto inicialmente identificado por μ -FTIR (KBr) nas amostras deste grupo, e as bandas de Raman em 224 cm^{-1} (em um dos espectros apenas) e $301\text{-}303 \text{ cm}^{-1}$ (em todos os espectros) acrescentam-lhes (pontualmente) a cuprita (Cu_2O) e (amplamente) a tenorita (CuO), ambos óxidos de cobre cujas presenças eram esperadas. Quanto à tenorita, Brostoff *et al.* (2014) registram a sua produção durante análises por Raman em condições específicas. É pertinente, ainda, que bandas nesses mesmos números de onda podem ser encontradas no espectro do oxalato de cobre ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, normalmente $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mas as mais fortes deste (em 558 e 1514 cm^{-1}) não são vistas aqui neste grupo.

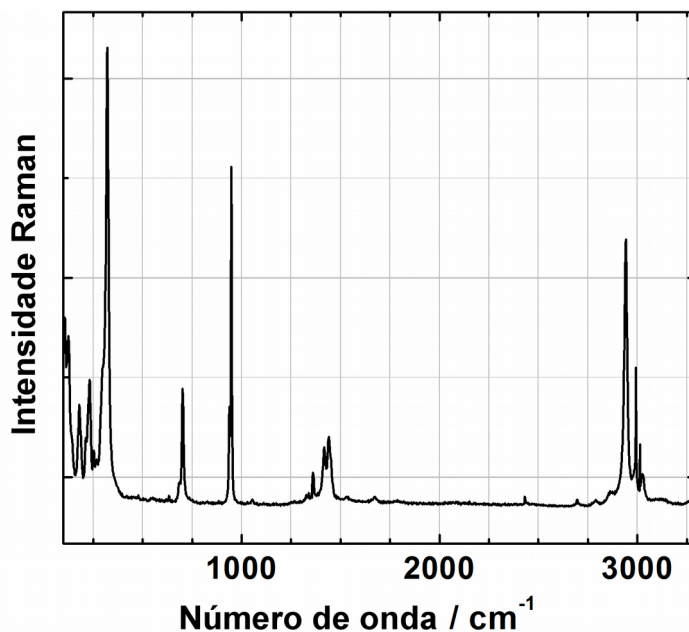


Figura 3.3: espectro μ -Raman da amostra CSCC_2s (“cd_1 inc”; base de dados DCR/FCT/UNL).

Nota-se, porém, leves discrepâncias dos espectros feitos a partir das nossas amostras mencionadas em relação aos dois espectros Raman de referência de acetato *neutro* de cobre – um relativo a produto sintético adquirido comercialmente (Aldrich) (CHAPLIN *et al.*, 2006), outro obtido de amostra mineral de hoganita (MUSUMECI; FROST, 2007) – ao mesmo tempo em que se assemelham, nessas vibrações, a espectros Raman de acetatos *básicos* de cobre sintetizados por Chaplin *et al.* (2006). Destacam-se as seguintes:

- Nossas amostras possuem bandas em $105\text{--}107\text{ cm}^{-1}$, em 116 cm^{-1} , e em $122\text{--}128\text{ cm}^{-1}$, que estariam ausentes nas referências de acetato neutro, mas, em Chaplin *et al.* (2006), ocorrem em 103 e 107 cm^{-1} nas amostras B2 e C, em 117 (e 111) cm^{-1} na(s) amostra(s) B2 (e D2), e em $121\text{--}125$ nas amostras B, B2 e C.
- Tanto o espectro da amostra CSCV-2s (“cd_1 inc”) quanto o espectro completo da amostra CSCC-2s (“cd_3 full”) têm bandas em 633 cm^{-1} , o que coincide com a banda em 633 cm^{-1} da amostra B2 daqueles autores.
- Nossas amostras vibram sistematicamente em 939 cm^{-1} , em vez de 928 cm^{-1} como os espectros de referência de acetato *neutro*, ao passo que os acetatos *básicos* de Chaplin *et al.* (2006) acima referidos exibem bandas em números mais altos. É precisamente 938 cm^{-1} em três dos oito casos por eles analisados: B2, C e D* (ainda que neste último não haja a segunda banda associada, que está presente em 948 cm^{-1} tanto nos dois primeiros quanto nos espectros de referência de acetato neutro de cobre e que, nas nossas amostras deste grupo, está consistentemente em 949 cm^{-1}).

- As bandas vistas em 1525 e 1526 cm^{-1} em dois dos espectros da nossa amostra CSCV-2s (“cd_3 full” e “po_1”) não têm correspondência no acetato neutro, mas o têm nos acetatos básicos, especialmente (em 1526 cm^{-1}) na amostra B dos autores citados.
- Há uma banda na região da hidroxila (3013 cm^{-1}) de nossos espectros deste grupo que está ausente nas referências de acetato neutro mas é observada (em 3012 cm^{-1}) na amostra “B4” de acetato básico de Chaplin *et al.* (2006).

Considerando que as amostras B, B2 e B4 (e particularmente a segunda) de Chaplin *et al.* (2006) foram todas caracterizadas como o mesmo acetato básico de cobre de fórmula $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (correspondente à proporção **1:1:5** entre acetato, hidróxido e água de hidratação), pode ser plausível que este composto tenha sido gerado em pequena quantidade em nossas amostras deste grupo e, ainda, que ele acompanhe também em **outros grupos** (mesmo que sempre marginalmente) o principal produto formado: o acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (que pode ser visto como correspondendo à proporção 1:0:1 entre acetato, hidróxido e água de hidratação; ver nota 92, p. 135, abaixo). Não pode ser descartada também a hipótese de esse(s) acetato(s) básico(s) de cobre ser(em) produto de reações a partir do acetato neutro.

É interessante que, em vez de obter-se – *exclusiva* ou *predominantemente* – acetatos básicos de cobre(II) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_x \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo $x \geq 1$, $y \geq 1$ e $n \geq 0$) – resultado comum e, a julgar pelo que dizem as próprias receitas, *não ideal*, posto que dizem que o verde se torna “mais belo” quando “purificado” ou “destilado”, e especialmente naqueles casos em que o acetato básico obtido é azul, não verde – para só então realizar-se sua purificação, *i.e.*, sua dissolução e recristalização em vinagre, que implica sua conversão em acetato neutro de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), este último foi aqui obtido *diretamente* como principal produto da maioria das receitas. Miguel (2012, p. 289), por exemplo, ao tentar reproduzir o verde-garrafa, parte inclusive de um verdigris adquirido comercialmente (Panreac) – já neutro, aliás – como base para um procedimento preliminar de purificação, que parece, portanto, não se justificar. O mesmo se observa em interessante artigo de Prati *et al.* (2016), que, porém, parece contraditório ao afirmar que confirmou a composição do verdigris comercial como sendo acetato neutro de cobre(II) e “portanto” [sic] preparou as amostras para análise empregando o procedimento de purificação previsto nos antigos tratados⁷⁵.

⁷⁵ O trecho completo é: “Commercial verdigris used for the preparation of mock-ups was first characterised by means of XRD and FTIR spectroscopy (Fig. 3a). Both techniques confirmed the occurrence of neutral verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Thus, standard mock-ups were prepared in accordance with ancient sources, which advised to refine the verdigris with vinegar before use, in order to convert basic to neutral

Um pouco surpreendentemente, este **grupo I** inclui tanto os resultados de processos compostos apenas por cobre e vinagre, como visto acima, quanto de receitas contendo aditivos. De fato, receitas com outros ingredientes produziram esse mesmo resultado, a exemplo de CIAC-Sab-30d (Ms. Montpellier, § 1.16.4, similar a *Mappae clavicula*, § vi, ambas denominadas “verde de Rouen”), feita com sabão (e por imersão), ou CSAC-Mel/Cal-4s (Erácio, § III.XXXVIII; Teófilo, § 35; Ms. Montpellier, § 1.16.3), que usa mel e sal calcinado. Variações desta última, com vinagre comercial em vez de caseiro e/ou com sal marinho em vez de sal marinho calcinado (CSCC-Mel/Cal-4s, CSAC-Mel/Sal-4s, CSCC-Mel/Sal-4s), também geraram acetatos neutros de cobre(II) monoidratado.

Isto vai de encontro ao que inicialmente se supôs, inclusive com base na literatura, quanto às receitas com cloreto de sódio (NaCl) tenderem a gerar cloretos de cobre (SANTOS GÓMEZ *et al.*, 2003; SALVADÓ *et al.*, 2013; SANCHO CUBINO, 2015), ou quanto ao presumível efeito corrosivo do ácido fórmico (CH₂O₂) (TÉTREAULT *et al.*, 2003) liberado adicionalmente pelo carvalho (ARNI *et al.*, 1965a; 1965b; KNOTKOVÁ-ČERMÁKOVA; VLČKOVÁ, 1971; TÉTREAULT; STAMATOPOULOU, 1997; TÉTREAULT, 1999) ou presente em vinagres artesanais, por exemplo, e assim em diante. Ao invés, diferenças inicialmente cogitadas como relevantes parecem não sê-lo (ou o são apenas de forma marginal), especialmente porque os espectros obtidos são bastante limpos (livres de anomalias e ruídos), geralmente espelhando espectros de referência. Uma investigação nessa direção agregaria informações, sem dúvida, mas desviaria o foco do objetivo estabelecido – a comparação com os resultados das análises dos artefatos selecionados –, para a qual os resultados ora apresentados revelam-se suficientes.

O gráfico abaixo (Figura 3.4) relaciona as amostras acima com os tratados e receituários cujas receitas geraram pigmentos analisados com sucesso:

verdigris [18, 19].” (PRATI *et al.*, 2016, p. [8]). O que mais se desejava à época desses tratados era justamente alcançar o verdigris neutro, por ser mais verde e menos instável. Hoje essa versão é facilmente adquirida comercialmente, de fato, e não faz sentido (realizar um procedimento cujo objetivo é) “neutralizar” aquilo que já é reconhecidamente neutro.

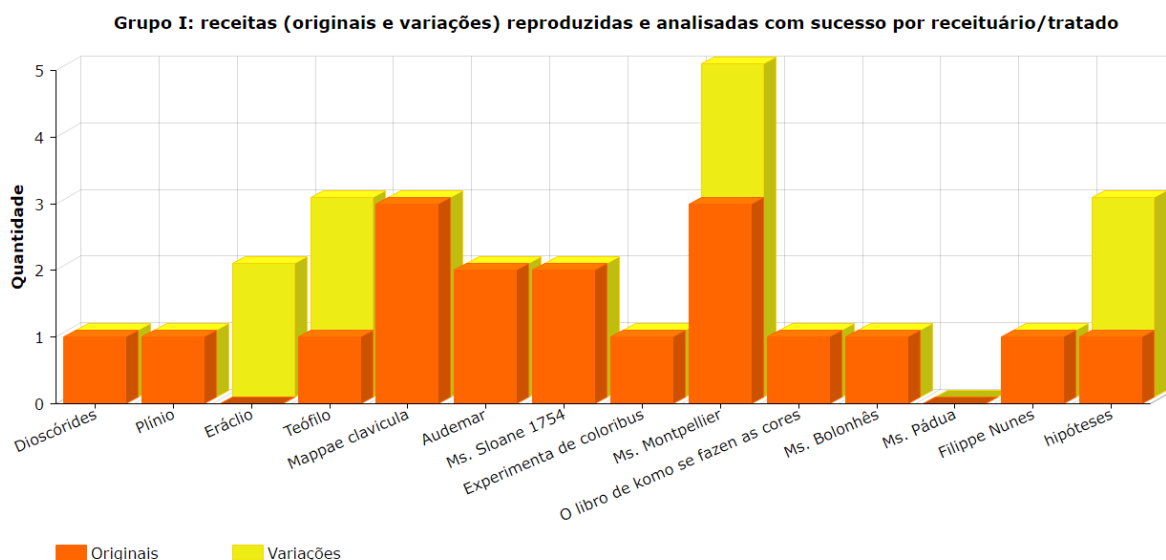


Figura 3.4: gráfico relacionando as amostras do **grupo I** sintetizadas a partir de receitas (originais e eventuais variações) com o respectivo receituário ou tratado de origem.

Grupo II (acetato neutro + oxalatos)

Um segundo grupo de sete amostras tem as bandas características do mesmo acetato neutro ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e exibe, ainda, picos adicionais que indicam a formação de oxalato de cobre(II) di-hidratado ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A Figura 3.5, abaixo, apresenta um espectro representativo de cinco dessas amostras (**subgrupo II-a**). Esse subgrupo, espectralmente muito parecido, tem picos atribuíveis ao oxalato em intervalos muito próximos: em $1320\text{-}1318$, $821\text{-}819$ e $506\text{-}502\text{ cm}^{-1}$. São as amostras CICV-10d-a e CICV-10d-b, geradas pela receita § 34.26 (partes 3, 4, 5 ou 6) de Plínio, e CSAC-Mel-5s, CSCC-Mel-5s, CSAV-Mel-5s e CSCV-Mel-5s, que são algumas das variações da receita § 130 do Ms. Pádua testadas, com diferentes vinagres e contêineres. A intensidade relativamente baixa dessas bandas aponta para uma quantidade de oxalato proporcionalmente menor que o produto principal formado (acetato) na composição da amostra. A primeira delas ($1320\text{-}1318\text{ cm}^{-1}$) corresponde à distensão CO, a segunda ($821\text{-}819\text{ cm}^{-1}$) decorre simultaneamente da deformação OCO e da distensão CuO, e a terceira ($506\text{-}502\text{ cm}^{-1}$) da distensão CuO e da deformação do anel, provavelmente estando as demais bandas do oxalato simplesmente ocultas sob as bandas mais intensas e/ou largas do acetato (SCHRADER *et al.*, 2014; D'ANTONIO *et al.*, 2007; CHUKANOV, 2014; FROST *et al.*, 2003b; EDWARDS, H. *et al.*, 1991; CLARKE, R.; WILLIAMS, 1986).

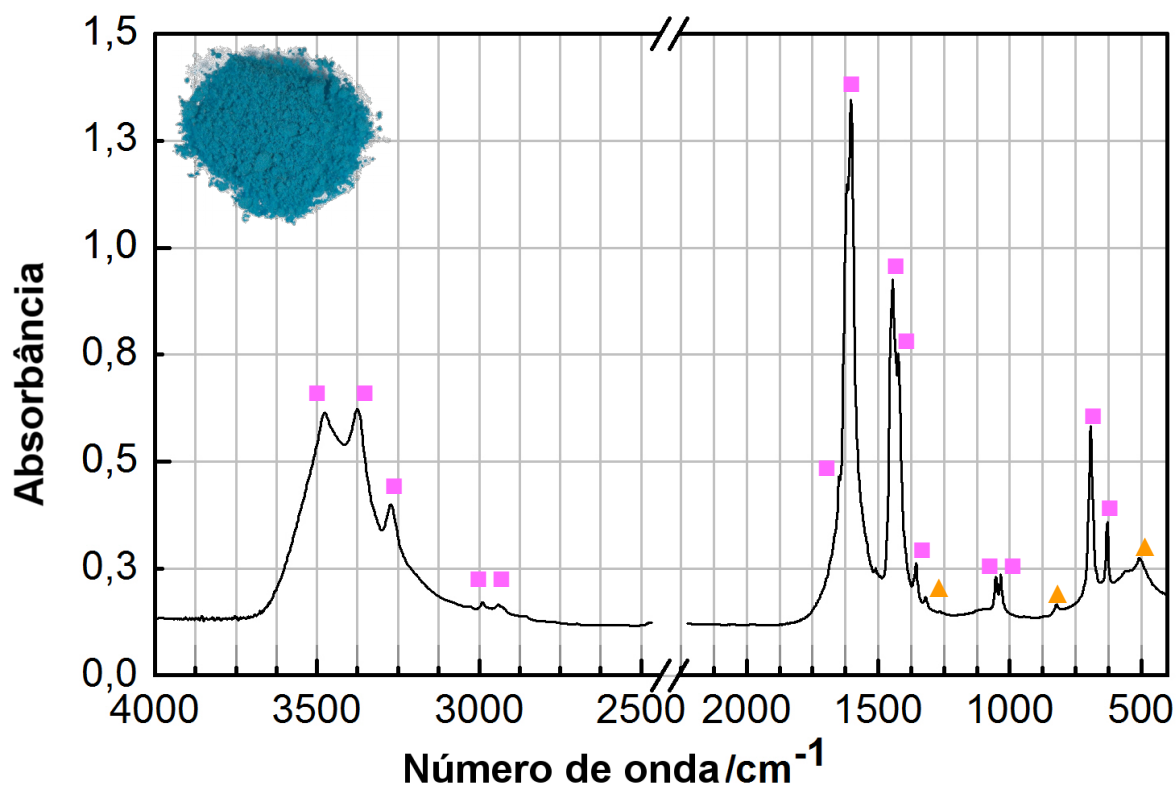


Figura 3.5: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-Mel-5s em pó, com as bandas atribuídas assim simbolizadas: (■) acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); (▲) oxalato de cobre di-hidratado ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).

A reanálise por μ -FTIR (CD) e a análise por Raman confirmaram a presença do acetato neutro de cobre e do oxalato de cobre inicialmente identificados por μ -FTIR (KBr). Mas o Raman novamente suscita informações novas, na medida em que algumas bandas observadas não são encontradas em espectros de referência desses dois compostos e apontam para outras possibilidades de composição da amostra. A banda em 481 cm^{-1} no espectro “3” da amostra CSAC-Mel-5s e no espectro “partícula 2” da amostra CSCC-Mel-5s (e também 487 e 478 cm^{-1} dos espectros “partícula 6” e “cd_1 full” desta última amostra) pode guardar alguma relação com a vibração entre 469 e 486 cm^{-1} registrada para a maioria das amostras de acetatos básicos de Chaplin *et al.* (2006). Talvez fosse melhor correlacioná-la com a banda forte exatamente em 481 cm^{-1} do oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), mas, diferente de outras que levam mel e (algum) sal, as receitas abrangidas neste grupo incorporam apenas mel, não havendo a introdução de ingredientes contendo sódio (Na).

Ainda no **subgrupo II-a**, a amostra CSCC-Mel-5s merece alguma atenção, pois em suas análises posteriores constatou-se significativa heterogeneidade, havendo partículas verdes, castanhas e brancas. O espectro μ -FTIR (CD) das partículas verdes essencialmente coincidem com

o espectro μ -FTIR (KBr) inicial. Quanto às partículas castanhas e as brancas, curiosamente possuem espectros qualitativamente coincidentes – ainda que, quantitativamente, exista uma redução da intensidade – com as características espectrais do oxalato de cobre mais proeminentes que aquelas atribuíveis ao acetato neutro de cobre. Notadamente, o pico em 1362 cm^{-1} torna-se visível, não mais estando oculto sob bandas próximas mais intensas do acetato no “espectro médio” fornecido for μ -FTIR (KBr) – pico observado em 1364 cm^{-1} no espectro de referência abaixo (Figura 3.6):

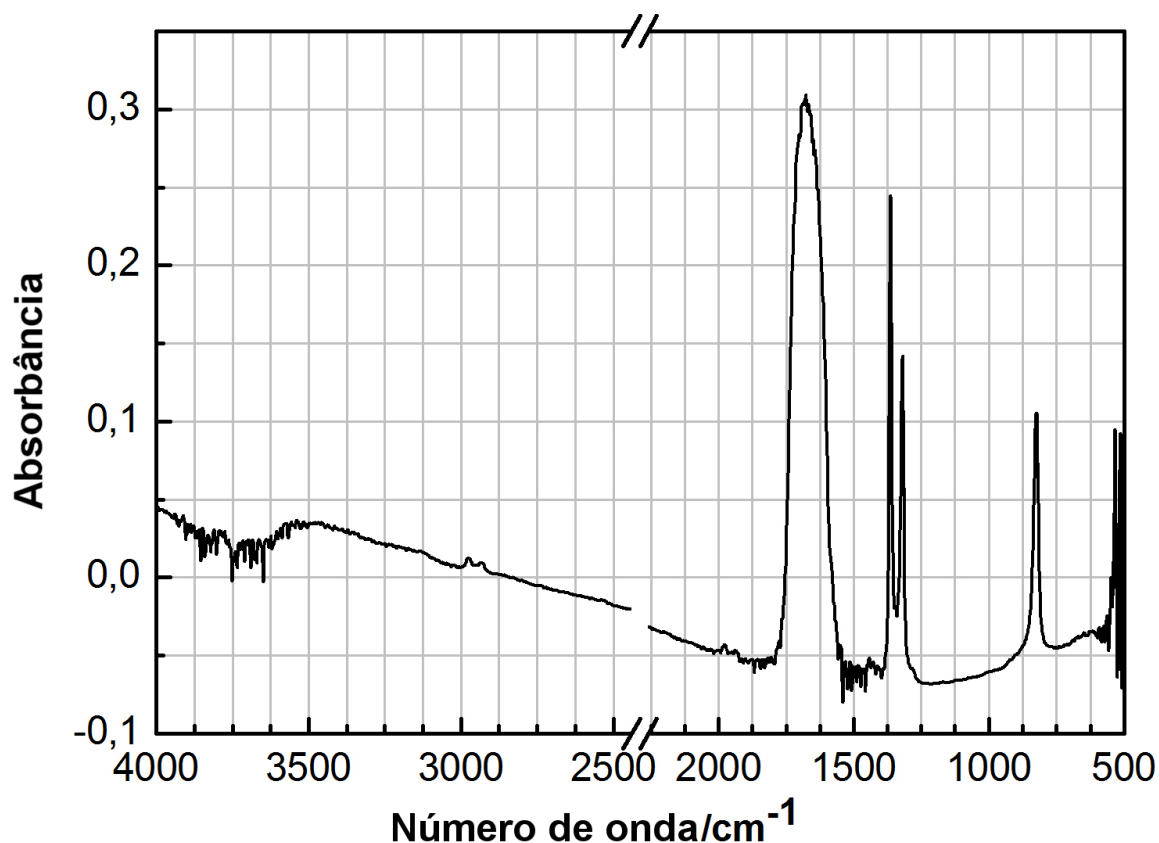


Figura 3.6: espectro de referência de oxalato de cobre (base dados DCR/FCT/UNL).

Estas partículas (castanhas e brancas) têm nos espectros μ -FTIR (CD) uma banda larga com absorção máxima em $1074\text{-}1072$ e $1054\text{-}1052\text{ cm}^{-1}$ e um ombro em $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$, que não é observada no oxalato de cobre ou mesmo em outros oxalatos (*e.g.*, FROST *et al.*, 2003b), mas que coincide com a região das bandas mais intensas de espectro μ -FTIR (CD) de mel comercial (Figura III.1.4, abaixo), que apresenta atividade (de intensidade crescente) em 1147 , 1102 , 1077 , 1058 e (voltando a decrescer em) $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$. As análises de partículas dessa amostra (CSCC-Mel-5s) por Raman confirmam a presença de acetato neutro de cobre, de oxalato de cobre e contêm igualmente indícios de acetato(s) básico(s) de cobre, mas Raman parece não fornecer informações

acerca de eventuais processos de complexação, que seriam especialmente oportunas aqui.

A análise por DRX de outra amostra representativa deste **subgrupo II-a**, CSAC-Mel-5s, não identifica senão o acetato neutro de cobre.

A sexta e a sétima amostras restantes deste grupo, igualmente derivadas da receita § 130 do Ms. Pádua, são também compostas majoritariamente de acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e alguma quantidade de oxalato de cobre di-hidratado ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mas destoam ligeiramente. A sexta amostra, CSAC-Mel-5s-esterco (**subgrupo II-b**), tem adicionalmente um pico em 773 cm^{-1} (Figura 3.7, abaixo), que se deve à deformação no plano OCO do oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e, apesar de fraco, indica alguma presença desse composto – essa banda é relatada por Pedersen (1967), cuja vibração atribuída aqui referimos, e por Begun e Fletcher (1963), e está presente, ainda, em espectro de referência disponível (IRUG, IMP00169); Ito e Bernstein (1956) e Frost *et al.* (2003b), porém, não a mencionam. Ainda que aqui tampouco tenha sido usado qualquer ingrediente contendo sódio (Na), como sal marinho ou sal calcinado, o uso do esterco no entorno da caixa de carvalho (não envernizada) parece ter introduzido alguma quantidade desse elemento, pois não há outra diferença em relação às demais amostras do **grupo II** que pudesse justificá-lo.

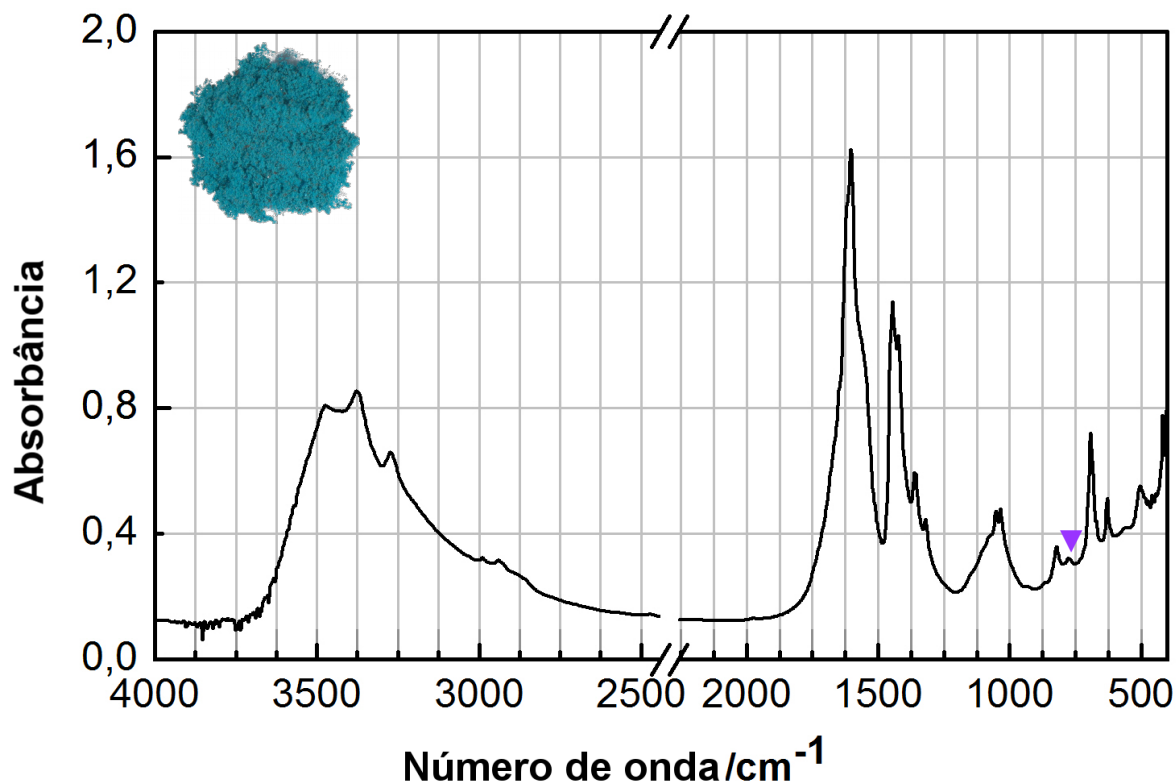


Figura 3.7: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel-5s-esterco em pó, em que está assinalado (▼) o pico em 773 cm^{-1} , atribuído à deformação no plano OCO do oxalato de sódio: acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + oxalato de cobre ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (base de dados DCR/FCT/UNL).

Por fim, a sétima amostra – LSAC-Mel-5s (**subgrupo II-c**), que difere da receita-base (CSAC-Mel-5s) apenas no uso de latão no lugar do cobre, tendo a análise por μ -EDXRF confirmado a esperada presença de zinco (Figura 3.8, abaixo) – possui, em vez da banda entre 502 e 506 cm^{-1} , uma em 493 cm^{-1} (Figura 3.9, abaixo), divergindo das demais amostras contendo oxalato mas ainda dentro do reportado na literatura: Schrader *et al.* (2014) e D’Antonio *et al.* (2007) relacionam a distensão CuO e a deformação do anel tanto com as vibrações registradas em $501\text{-}509\text{ cm}^{-1}$ como àquela em 490 cm^{-1} . Além disso, tem a banda por volta de 3476 cm^{-1} reduzida a um ombro sequer identificado como pico pelos programas de tratamento de espectros. Por fim, possui um pico peculiar em 953 cm^{-1} . Este pico distingue essa amostra das demais por caracterizar a presença de acetato de zinco, que possui formas di-hidratada ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a mais comum) e anidra ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), ambas incolores, sendo a vibração decorrente da distensão CC desse composto (PUHAL RAJ; RAMACHANDRA RAJA, 2013; JOHNSON *et al.*, 1981). Essa banda característica permite identificar a formação do acetato de zinco mesmo estando as demais

bandas confundidas com (ou ocultas sob) aquelas mais intensas do acetato de cobre, como se nota na Figura 3.9, abaixo. Mesmo assim, é possível relacionar os picos em 1560 e 1446 cm^{-1} , respectivamente, com as distinções assimétrica e simétrica do grupo COO do acetato de zinco (MEREU *et al.*, 2013) – sendo o segundo simultaneamente relacionado com esta vibração e com a deformação assimétrica CH_3 , portanto.

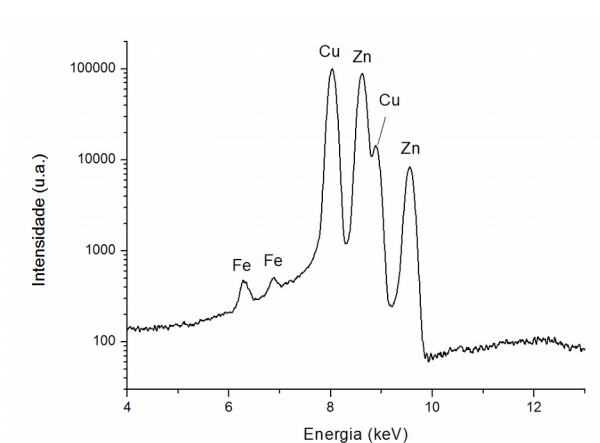


Figura 3.8: espectro μ -EDXRF da amostra LSAC-Mel-5s em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).

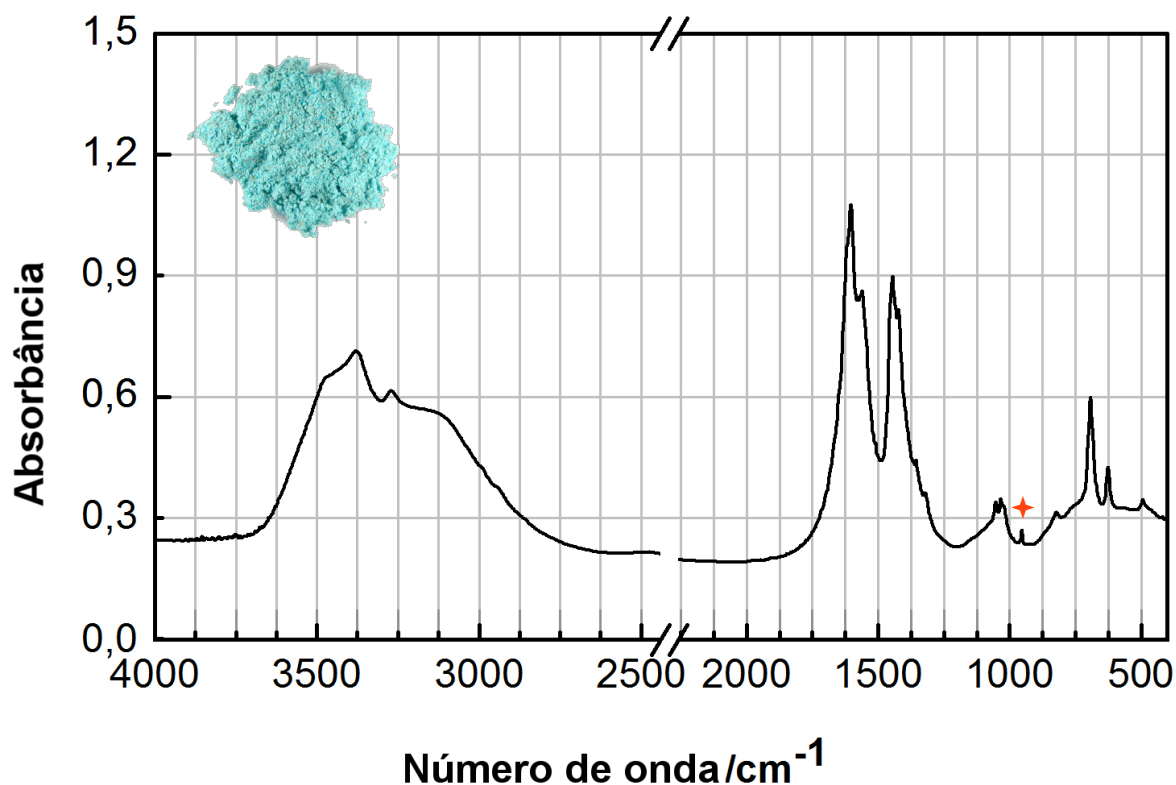


Figura 3.9: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LSAC-Mel-5s em pó, em que está assinalado (★) o pico em 953 cm^{-1} , atribuído à distensão CC do acetato de zinco (provavelmente na sua forma mais comum, di-hidratada): acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + oxalato de cobre ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).

É interessante observar, primeiro, que todas as receitas (originais e variações) reproduzidas e analisadas com sucesso que usam apenas mel como aditivo geraram acetatos neutros dos metais presentes (só cobre, ou cobre e zinco no caso do latão) e oxalatos, isto é, pertencem a este **grupo II**; e, segundo, que nos dois últimos espectros μ -FTIR acima (Figura 3.7: **subgrupo II-b**; Figura 3.9: **subgrupo II-c**), observa-se o alargamento da base das bandas de balanço (*rocking*) CH_3 em torno de 1050 e 1030 cm^{-1} , e o mesmo ocorre em duas das cinco amostras do **subgrupo II-a** (CSAC-Mel-5s e CSCC-Mel-5s). Como já visto acima em relação à amostra CSCC-Mel-5s do **subgrupo II-a**, Raman parece não acrescentar informações sobre este fenômeno. DRX, por sua vez, não traz informações adicionais a esse respeito quanto ao **subgrupo II-a**, e não foi possível complementar o rol de análises com DRX relativamente aos **subgrupos II-b** e **II-c** por insuficiência da quantidade de pigmento disponível. Felizmente, porém, a abundância de receitas reproduzidas e, conseqüentemente, de amostras produzidas permite a obtenção de algumas informações relevantes. Poderíamos começar cogitando uma possível correlação desta

característica espectral com a presença de açúcares oriundos do mel. Contudo, *isoladamente*, os monossacarídeos nele presentes parecem não gerar esse efeito, dado que os espectros de diversas amostras produzidas com mel – muitas delas pertencentes ao **grupo I** – não exibem essa diferença em relação ao espectro padrão de acetato neutro de cobre(II) (Figura III.1.6). Não obstante, as quatro amostras com a característica aqui observada têm em comum um conjunto de três fatores: elas provêm de receitas (originais ou variações) que usam *mel*, contêiner de *carvalho* e *nenhum sal*. Com efeito, das quatro amostras restantes deste grupo (CICV-10d-a, CICV-10d-b, CSAV-Mel-5s e CSCV-Mel-5s) as duas primeiras não usam mel nem sal e as duas fazem uso de mel mas nenhum sal, tendo também produzido oxalato(s), mas foram feitas em vidro, não em carvalho, e, coincidentemente, seus espectros não têm as bandas 1050-1030 cm^{-1} alargadas na base.

Os oxalatos têm sido estudados na Ciência da Conservação de uma forma geral (em documentos gráficos e outros tipos de trabalhos, como monumentos externos em pedra, etc.), mas suas origens não foram exaustivamente determinadas. As hipóteses incluem processos de degradação de ligantes orgânicos, ataques de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) produzido por líquens, e relação com a presença de aminoácidos (HOLDER *et al.*, 2000; RAMPAZZI *et al.*, 2004; REALINI; TONIOLO, 1996; FASSINA, 2000; PURVIS, 1984; MOFFATT *et al.*, 1985), mas, segundo Nevin *et al.* (2008, p. 159), “[...] um oxalato de cobre [ainda] não foi identificado ou analiticamente documentado como pigmento artístico, nem se tem conhecimento de ter sido minerado ou manufaturado para uso como material de pintura”. Sem prejuízo da efetiva possibilidade de eventual produção adicional de oxalatos de cobre como resultantes de processos de degradação, a presença de oxalato(s) no produto da síntese historicamente rigorosa de pigmentos a partir de receitas antigas, majoritariamente medievais, indica que esses compostos podem fazer parte da tinta desde a sua origem, em razão do caráter artesanal dos ingredientes então usados, o que contrasta com a pureza das soluções laboratoriais de ácido acético frequentemente usadas em exercícios recentes de síntese desses mesmos pigmentos. Interessantemente, porém, neste segundo grupo se nota que, apesar de o mel favorecer a produção de oxalato de cobre durante a corrosão do cobre, ele não é estritamente necessário, ou não estariam aqui incluídas as amostras CICV-10d-a e CICV-10d-b, que foram sintetizadas sem esse aditivo.

Cabe deixar claro que a identificação espectroscópica da presença de oxalatos na composição original de pigmentos sintetizados a partir de receitas históricas não invalida os estudos que enxergam em determinados oxalatos um indicador de degradação do verde-garrafa (*e.g.*, SALVADÓ *et al.*, 2009; 2013; MIGUEL, 2012; MELO *et al.*, 2016), e nem poderia. A presença de oxalatos de cálcio em tintas verdes à base de cobre aplicadas sobre pergaminho, por

exemplo, continua não podendo ser atribuída à composição original do pigmento utilizado, pois, mesmo que o vinagre empregado contivesse alto teor de ácido oxálico, em princípio nenhum dos demais ingredientes aporta cálcio para a reação. Este só é introduzido no cenário a partir do contato da tinta com o pergaminho, que costumava conter uma carga significativa de carbonato de cálcio (CaCO_3) em função do papel desempenhado por este composto no processo de sua manufatura. Ainda que Salvadó *et al.* (2013) tenham observado que a quantidade de oxalato de cobre aumente do interior para a superfície, sugerindo plausivelmente tratar-se de produto de degradação, não deve ser sistematicamente assumida a procedência dessa hipótese e ignorada a possibilidade de que esse sal integrasse a composição original do pigmento.

O gráfico na Figura 3.10, abaixo, relaciona as amostras acima com os tratados e receituários cujas receitas geraram pigmentos analisados com sucesso:

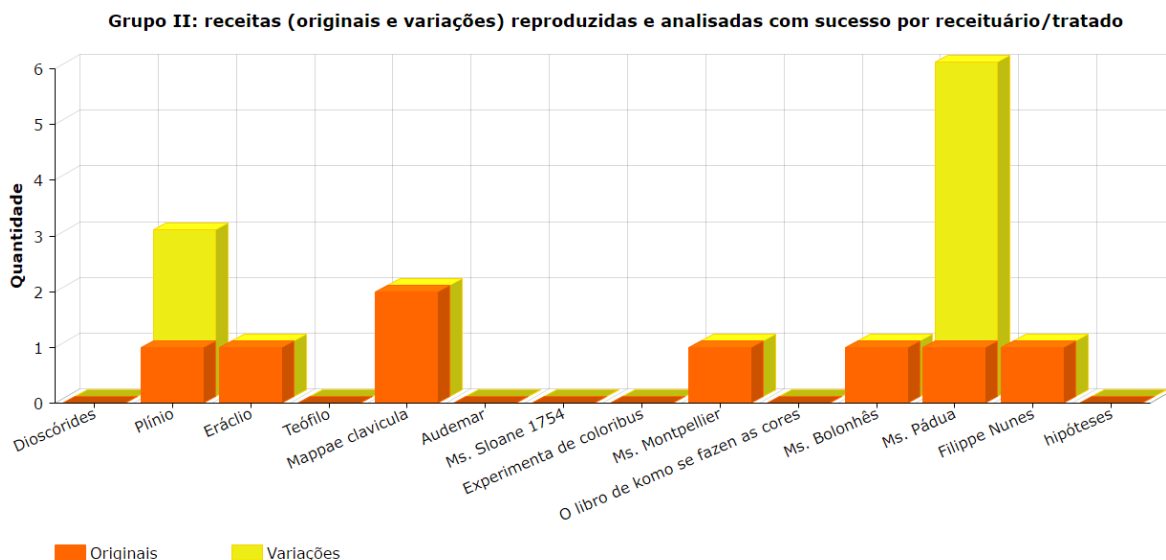


Figura 3.10: gráfico relacionando as amostras do **grupo II** sintetizadas a partir de receitas (originais e eventuais variações) com o respectivo receituário ou tratado de origem.

Grupo III (acetato neutro + cloretos)

O terceiro grupo contém amostras compostas também majoritariamente por acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mas com alguma quantidade de cloretos de cobre (básico(s) e eventualmente neutro(s)). Essa quantidade é significativa em apenas uma delas (CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1) e pequena em outros seis casos (CSAC-Mel/Cal-4s, CSAC-Mel/Sal-4s e CSCC-CPerg/Cal-30d, as quais se assemelham em algumas características, e ainda CSCC-Mel/Sal-4s, CSCC-Mel/Sal-4s-cristais e CSCC-CPerg/Sal-30d-camada2, que por sua vez também têm similaridades espectrais entre si), que em conjunto formam o **subgrupo III-a**. Uma oitava amostra (V/UIAV-Amo-1h) forma o **subgrupo III-b** e será vista após as demais.

O espectro por infravermelho da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (Figura 3.11, abaixo), que parece ter a maior proporção de cloretos no **subgrupo III-a**, exibe os picos de distensão OH na faixa acima de 3000 cm^{-1} localizados em 3442 , 3359 e 3341 cm^{-1} , assemelhando-se assim ao espectro de acetato(s) *básico(s)* de cobre(II) com cloreto(s) *básico(s)* (não identificados) de Salvadó *et al.* (2013, p. 50, Fig. 1b, primeira linha: 3447 , 3358 e 3347 cm^{-1}). Contudo, na região de 1700 a 1300 cm^{-1} , tem um pico muito forte de distensão assimétrica do grupo COO em 1603 cm^{-1} , um pico forte em 1444 cm^{-1} de deformação assimétrica do grupo CH_3 , um segundo pico (um pouco menos) forte em 1421 cm^{-1} de distensão simétrica do grupo COO, e um pico fraco em 1354 cm^{-1} de deformação simétrica do grupo CH_3 – todos indícios do predomínio do acetato *neutro* de cobre, não *básico(s)*. A presença de cloretos básicos de cobre, por sua vez, fica evidenciada pelos picos médio-fracos de deformação⁷⁶ CuOH em 987 , 950 , 915 , 896 , 848 e fraco em 820 cm^{-1} . Estes coincidem com as bandas em 986 , 949 , 916 , 895 , 850 e 820 cm^{-1} de um cloreto básico de cobre não identificado por Salvadó *et al.* (2013, p. 50, Fig. 1b, segunda linha); com as bandas 984 , 944 , 913 , 890 , 869 , 844 e 820 cm^{-1} da amostra de atacamita⁷⁷ ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) de origem

⁷⁶ A explicação-fundamentação mais completa acerca dessa atribuição parece ser a de Liu *et al.* (2011).

⁷⁷ Atacamita, paratacamita, clinoatacamita e botalaquita são quatro compostos cristalinos tradicionalmente considerados polimorfos de fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ que ocorrem naturalmente de forma mineral (a primeira ortorrômbica, a segunda romboédrica e as duas últimas monoclinicas). Ocorre que a substituição de pequena parcela do cobre (Cu) por zinco (Zn), níquel (Ni) ou cobalto (Co) parece ser condição necessária à estabilidade da sua estrutura romboédrica, de forma que não existe paratacamita com fórmula empírica coincidente com a fórmula ideal $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, *i.e.*, sem substituição parcial do cobre por um desses metais (JAMBOR *et al.*, 1996). Além disso, a atacamita e a botalaquita seriam resistentes à substituição do cobre por zinco, mas, na presença de altas concentrações de zinco durante a formação da clinoatacamita, que o absorveria em sua estrutura, dando origem a paratacamita zinco-estabilizada ou mesmo a herbertsmithita, um mineral com elevado teor de zinco de fórmula $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, *i.e.*, correspondente à substituição de $\frac{1}{4}$ do cobre por zinco, assim chamado em homenagem a Herbert Smith, mineralogista que descobriu a paratacamita, mas eventualmente também referido como anarakita por ser encontrado em Anarak, Irã (BRAITHWAITE *et al.*, 2004; MALCHEREK; SCHLÜTER, 2009), e cuja versão sintética exibe características magnéticas inéditas, falando-se mesmo em um novo tipo de magnetismo (SHORES *et al.*,

mineral analisada por Frost *et al.* (2002, p. 803); com aquelas em 987, 950, 915, 896, 850 e 819 cm^{-1} da atacamita sintética de Martens *et al.* (2003); e com um espectro de referência de atacamita também de origem mineral: 983, 946, 912, 891, 845 e 819 cm^{-1} (RRUFF, R050098.1). Ao mesmo tempo, os picos do espectro aqui discutido parecem divergir das bandas de paratacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) e clinoatacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) relatadas por Frost *et al.* (2002), Martens *et al.* (2003), Braithwaite *et al.* (2004) e Liu *et al.* (2010) – embora Salvadó *et al.* (2002) atribuam à paratacamita bandas semelhantes às aqui obtidas – e divergem, ainda, das bandas da botalaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) reportadas por Braithwaite *et al.* (2004) e Liu *et al.* (2011), sendo a quantidade de bandas nessa região e a existência da banda em torno de 950 cm^{-1} indícios razoáveis para identificação da atacamita de uma forma geral e, aqui concretamente, para identificarmos como atacamita o(s) cloreto(s) básico(s) de cobre sintetizado(s) (ou a maior parte deles, ao menos). Em todo caso, também as bandas em 598, 517, 483 e 443 cm^{-1} parecem corresponder a bandas observadas em espectros de atacamita: *e.g.*, com certo deslocamento, são vistas em 590, 510, 475 e 438 cm^{-1} (BRAITHWAITE *et al.*, 2004, p. 532).

2005; HAN *et al.*, 2012; NORMAN, 2016). Posteriormente foram descritos um polimorfo da herbertsmithita, denominado kapellasita (KRAUSE *et al.*, 2006), e um composto análogo contendo níquel em vez de zinco, denominado gillardita, de fórmula $\text{Cu}_3\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (CLISSOLD *et al.*, 2007). Recentemente, Malcherek e Schlüter (2010) apresentaram um quinto polimorfo de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, chamado anatacamita, que teria simetria triclinica e foi inicialmente reconhecido como uma espécie mineral. Bertolotti *et al.* (2012) chegam a apontar diferenças entre os espectros μ -Raman da anatacamita e da clinoatacamita (e da atacamita) e chegam a construir um fluxograma de distinção simplificada entre esses três hidroxicloretos de cobre com base nessas diferenças. Espectros μ -FTIR também aparentam distinguir-se (CHUKANOV, 2014, p. 1506, 1518). Cinco anos depois daquela descoberta, porém, o novo mineral foi descreditado, alegando-se não ser senão um espécime de clinoatacamita (HÅLENIUS *et al.*, 2015). Todas as respectivas fichas mineralógicas encontram-se disponíveis em <<http://www.handbookofmineralogy.org/search.html?p=all>>. Para um estudo das substituições parciais do cobre nos seus cloretos básicos, cf. Sciberras (2013).

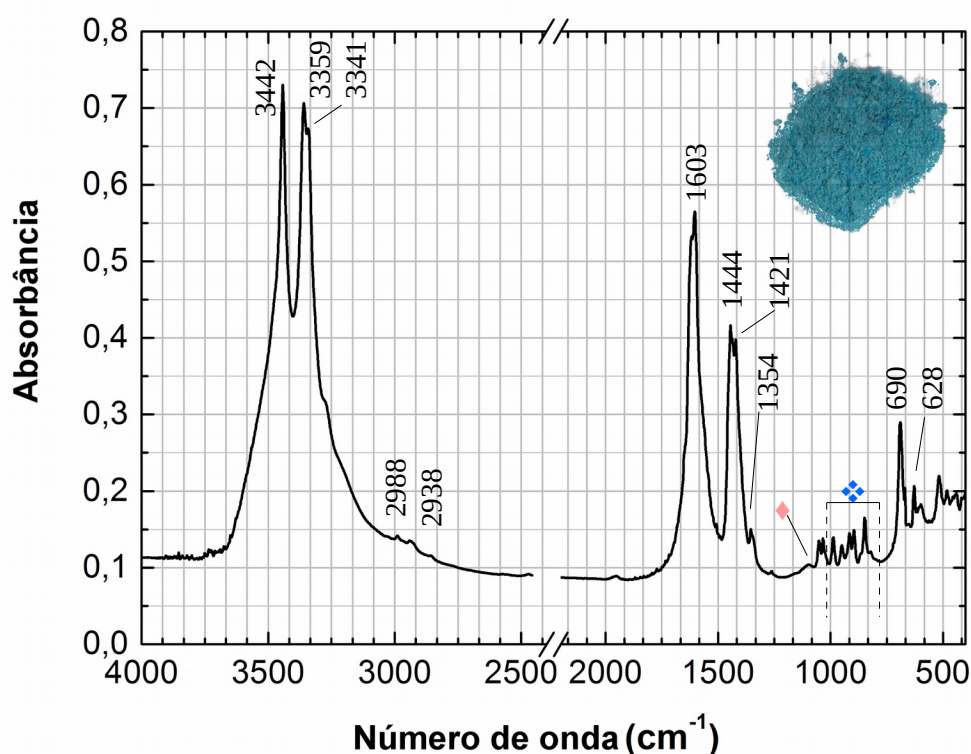


Figura 3.11: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 em pó, em que estão simbolizadas as bandas em 1100 cm^{-1} , atribuída à nantoquita (♦), e entre 987 e 820 cm^{-1} , atribuídas à provável atacamita (◆): acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) + nantoquita (CuCl) (base de dados DCR/FCT/UNL).

O mesmo espectro pode ser visto abaixo sobreposto a espectro de referência de atacamita (RRUFF, R050098.1) – justaposição completa na Figura 3.12 e em detalhe da faixa $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ na Figura 3.13:

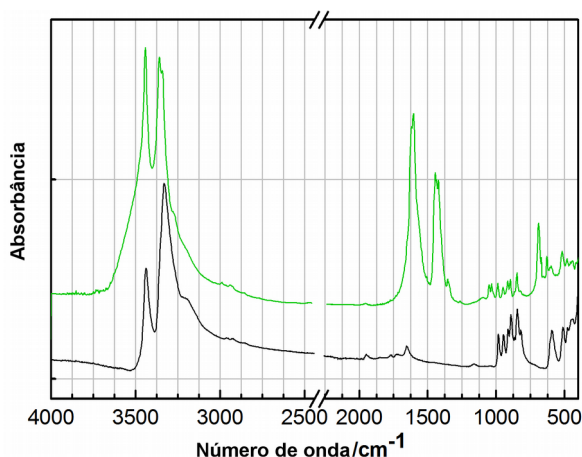


Figura 3.12: justaposição de espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada1 em pó (verde) e espectro de referência (RRUFF, R050098.1) de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (preto).

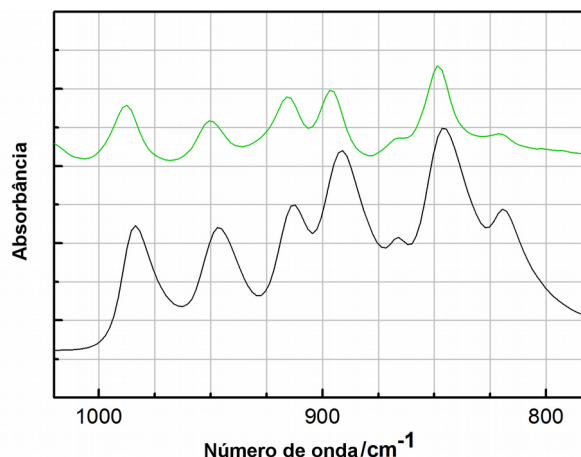


Figura 3.13: detalhe da faixa 1000-800 cm^{-1} na justaposição (completa na Figura 3.12, ao lado) de espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada1 em pó (verde) e espectro de referência (RRUFF, R050098.1) de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (preto).

Nas demais seis amostras do **subgrupo III-a**, os picos da deformação CuOH visíveis estão em 987, 950-937, 923-917, 896-893 e 849-848 cm^{-1} nos espectros das amostras CSAC-Mel/Cal-4s, CSAC-Mel/Sal-4s e CCCC-CPerg/Cal-30d, e, nos das amostras CCCC-Mel/Sal-4s, CCCC-Mel/Sal-4s-cristais e CCCC-CPerg/Sal-30d-camada2, estão visíveis em 989, 945 e 918 cm^{-1} , este último com intensidade maior que os dois primeiros. Todos revelam, ainda, uma banda em 3449-3442 de intensidade superior à localizada em 3473-3472 cm^{-1} (valores identificados apenas nas duas em que há pico reconhecível, por contraste com as quatro demais, em que, tal como ocorreu com a amostra LSAC-Mel-5s do **grupo II**, acima, essa banda foi reduzida a um ombro que não é reconhecido como pico pelos programas de computador testados). Confira-se abaixo espectros por infravermelho de amostras representativas das três primeiras (CSAC-Mel/Cal-4s, CSAC-Mel/Sal-4s e CCCC-CPerg/Cal-30d; Figura 3.14) e das três últimas (CCCC-Mel/Sal-4s, CCCC-Mel/Sal-4s-cristais e CCCC-CPerg/Sal-30d-camada2; Figura 3.15) dessas amostras.

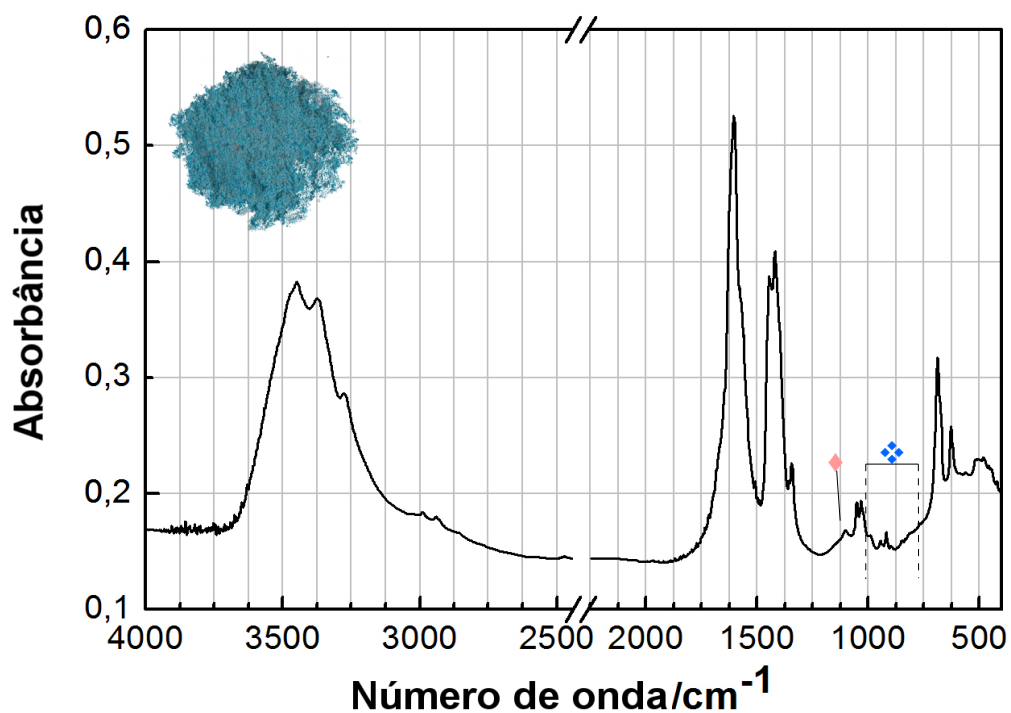


Figura 3.14: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel/Sal-4s em pó, em que estão simbolizadas as bandas em 1100 cm^{-1} , atribuída à nantoquita (♦), e entre 990 e 769 cm^{-1} , atribuídas a cloreto(s) básico(s) de cobre(II) (◆): acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + cloreto(s) básico(s) de cobre(II) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) + nantoquita (CuCl) (base de dados DCR/FCT/UNL).

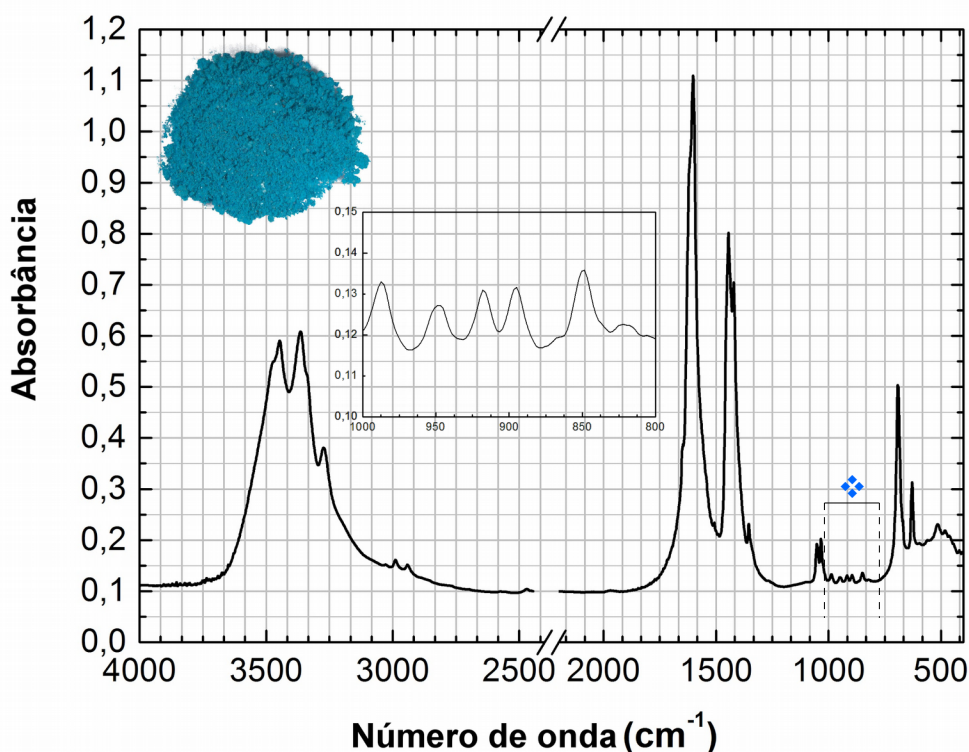


Figura 3.15: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Sal-4s em pó, em que as bandas atribuídas ao cloreto básico de cobre, possivelmente atacamita, estão simbolizadas (◆) e ampliadas no detalhe: acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + cloreto(s) básico(s) de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (base de dados DCR/FCT/UNL).

No espectro da amostra CSCC-Mel/Sal-4s (Figura 3.15, acima), vê-se bandas fracas, mas regulares e nítidas, em 987, 947, 917, 895 e 849 cm^{-1} . Tal como ocorreu com a primeira amostra deste **subgrupo III-a**, parece caracterizar-se a presença (ou predominância) de atacamita como (ou dentre) o(s) cloreto(s) básico(s) de cobre existente(s) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (FROST *et al.*, 2002, p. 803; MARTENS *et al.*, 2003; RRUFF, R050098.1), e correspondentemente ausentes (ou presentes em proporção insignificante) seus polimorfos clinoatacamita, botalaquita e paratacamita (FROST *et al.*, 2002; MARTENS, *et al.*, 2003; BRAITHWAITE *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2010, 2011).

É curioso notar que mesmo entre as amostras do **subgrupo III-a** os espectros diferem no deslocamento do pico médio de flexão simétrica CH_3 . Nas (três últimas) amostras (do **subgrupo III-a**) CSCC-Mel/Sal-4s, CSCC-Mel/Sal-4s-cristais e CSCC-CPerg/Sal-30d-camada2, essa banda continua situada em torno de 1354 cm^{-1} , tal como ocorre na primeira amostra do **subgrupo III-a** e também nos **grupos I e II**, enquanto nas amostras CSAC-Mel/Cal-4s, CSAC-Mel/Sal-4s e CSCC-

CPerg/Cal-30d do mesmo **subgrupo III-a** a mesma banda desloca-se para 1345 cm^{-1} , coincidindo com o observado por Salvadó *et al.* (2013, p. 50).

A amostra com maior percentual de cloretos, CCCC-CPerg/Sal-30d-camada1, e as três amostras CSAC-Mel/Cal-4s, CSAC-Mel/Sal-4s, CCCC-CPerg/Cal-30d, todas quatro pertencentes a este **subgrupo III-a**, possuem, ainda, uma banda fraca em $1103\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (ausente nas três amostras restantes do subgrupo), sugerindo a formação de cloreto de cobre(I) (CuCl), conhecido como nantoquita em sua forma mineral (GRAZ, 2011). Isto concorda com o relatado por Banik (1989) e por Scott *et al.* (2001b) – ambos encontraram nantoquita em áreas associadas com o mel na execução dessa mesma receita. Mas é interessante que a nantoquita tenha se formado não só na presença de mel como também na variante aqui testada com cola de pergaminho em vez de mel. O processo químico pelo qual a nantoquita se converteria em outros produtos ainda não foi totalmente compreendido, mas Scott (2002) confirmou por DRX sua posterior transformação em atacamita na presença de umidade. É possível, portanto, que o processo de conversão da pequena quantidade de nantoquita em atacamita estivesse em curso nas amostras aqui analisadas. E, quanto à equivalência dos efeitos do mel e da cola de pergaminho, uma hipótese plausível pode ser isto dever-se não a alguma reatividade *química* do mel, mas tão simplesmente ao alto potencial higroscópico – característica *física* – comum a ambos.

A amostra CSAC-Mel/Sal-4s foi uma das submetidas a reanálise por μ -FTIR posteriormente. O espectro obtido não demonstra presença alguma de cloretos, mas, em vez de aceitarmos uma implausível decomposição completa de tais compostos, sustentamos que a discrepância se deva a alguma heterogeneidade da amostra combinada com a realização da nova análise com recurso a célula de diamante (CD) – que emprega uma quantidade muito menor de pigmento em pó – em vez de pastilha de brometo de potássio (KBr) – que contém uma quantidade maior e mais homogênea, em razão da moagem a que é necessariamente submetida. Esse tipo de discrepância de dados pode ser visto claramente nos espectros μ -FTIR (CD) obtidos na reanálise da amostra V/UIAV-Amo-1h (Figura 3.19, abaixo).

As amostras CCCC-CPerg/Sal-30d-camada1, CCCC-CPerg/Cal-30d e CCCC-CPerg/Sal-30d-camada2 foram selecionadas para análise por μ -Raman, que confirmou o acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Além disso, alguns espectros revelam regiões nas quais predomina a presença de cuprita (Cu_2O), e outros têm bandas relacionadas com a atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), o que confirmaria a conclusão obtida por μ -FTIR. Nota-se, ainda, bandas novamente atribuíveis a acetatos *básicos* de cobre (CHAPLIN *et al.*, 2006). A amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada1, a única submetida a DRX, revelou 23% de coincidência com atacamita e o restante com

acetato neutro de cobre.

Talvez surpreendentemente, uma oitava amostra possa ser associada a este terceiro grupo, constituindo o **subgrupo III-b**: V/UIAV-Amo-1h. Trata-se da receita de “verde da Babilônia” do Ms. Montpellier (§ 1.16.11-12), que, como ingredientes, além de sal amoníaco (NH_4Cl) e do próprio verdigris – para este efeito, empregou-se acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) adquirido comercialmente (marca Kremer) –, exige, ainda, a substância objeto da receita § 1.16.8 do mesmo manuscrito, chamada “liga de cobre queimado” ou *calcucecumenon*, que é elaborada a partir de cobre (Cu) e enxofre (S) aquecidos a altíssima temperatura. O espectro μ -EDXRF atesta a presença desses dois elementos (e do ferro (Fe) associado ao cobre usado), mas, como se vê na Figura 3.16, abaixo, a quantidade de enxofre parece ser vestigial, tendo talvez se formado gases contendo enxofre que teriam reduzido a sua participação percentual na massa do composto sólido remanescente:

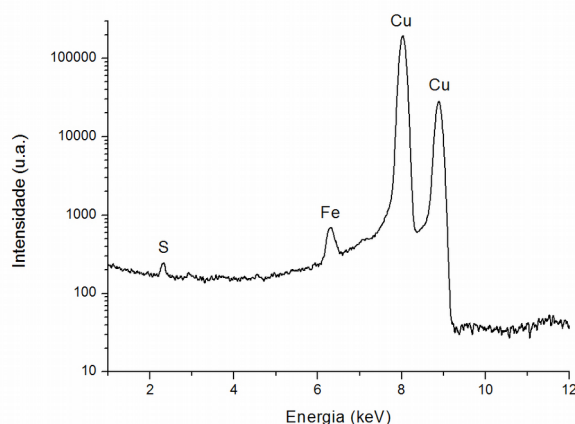


Figura 3.16: espectro μ -EDXRF de *calcucecumenon* em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).

Na análise elementar da amostra V/UIAV-Amo-1h subsequentemente sintetizada (Figura 3.17, abaixo), não se identifica presença alguma de enxofre (S), apenas de cobre (Cu) e cloro (Cl), além do ferro (Fe) oriundo da placa de cobre:

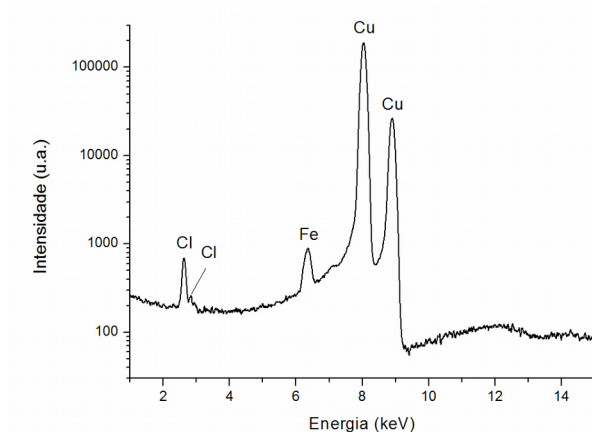


Figura 3.17: espectro μ -EDXRF da amostra V/UIAV-Amo-1h em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).

Seu espectro por infravermelho (Figura 3.18, abaixo) exhibe as bandas características dos compostos vistos nas demais amostras deste **grupo III**: bandas típicas do acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); picos fracos análogos aos observados em CSCC-Mel/Sal-4s indicando (baixa) presença de cloretos básicos de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), em 987, 947, 917, 894 e 849 cm^{-1} (que sugerem ser, ou haver, atacamita); e banda larga em 1108 cm^{-1} , atribuível à nantoquita (CuCl). Nota-se, porém, um pico médio em 1253 cm^{-1} , até aqui não observado, que merece atenção.

Se tivesse sido constatada a presença de enxofre (S) nesta amostra, esse pico em 1253 cm^{-1} permitiria cogitarmos a formação de sulfato de tetraminocobre(II) monohidratado ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cuja deformação simétrica HNH da amônia (NH_3) Schmidt e Müller (1974) e Cyvin *et al.* (1976) apontam vibrar entre 1278 e 1283 cm^{-1} . Não sendo esse o caso (não havendo enxofre na amostra), esse pico talvez possa ser atribuído a uma deformação simétrica da amônia coordenada com íons de cobre(II), se tomarmos por referência a atribuição de Flentge *et al.* (1975) à banda forte em 1275 cm^{-1} na análise do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, banda que relatam aumentar de intensidade conforme aumenta a presença de NH_3 e que, após certa medida de degaseificação da zeólita examinada, se desloca para 1260 cm^{-1} . Mas parece ser ainda mais correto identificar o nosso pico com aquele forte – o mais forte deles – observado em 1245 cm^{-1} e atribuído à mesma vibração da amônia na análise da amineíta (primeiro mineral contendo amina descoberto, de fórmula $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$)⁷⁸ por Bojar *et al.* (2010). Esta última hipótese é reforçada pela banda fraca observada no espectro da amostra V/UIAV-Amo-1h em 483 cm^{-1} , provavelmente devida à distensão assimétrica CuN da amineíta, localizada em 480 cm^{-1} no espectro de Bojar *et al.* (2010).

⁷⁸ Bojar *et al.* (2010) obtiveram idêntico espectro, com o mesmo pico em 1245 cm^{-1} , ao analisar amostra sintética de composto de mesma fórmula ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$).

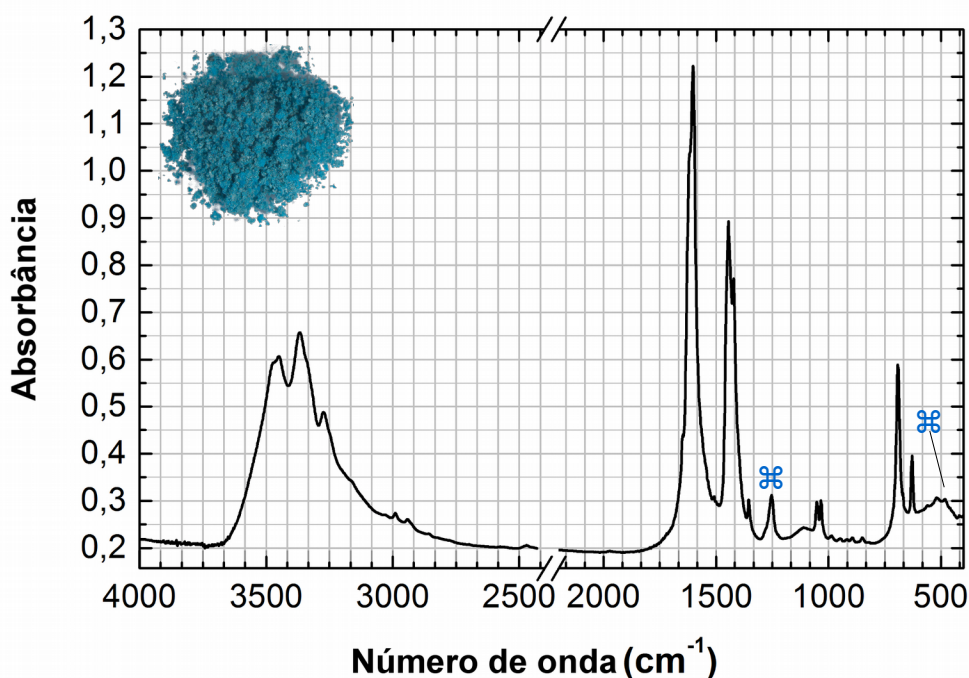


Figura 3.18: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra V/UIAV-Amo-1h em pó com o pico médio em 1253 cm^{-1} e o pico fraco em 483 cm^{-1} assinalados (⌘): acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + cloreto(s) básico(s) de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) + nantoquita (CuCl) + possível amineíta ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$) (base de dados DCR/FCT/UNL).

A plausibilidade da hipótese de formação de amineíta torna oportuno referir os resultados das experiências de aquecimento realizadas por Bojar *et al.* (2010): aqueles autores descrevem o progressivo esverdeamento da amostra aquecida em contato com a atmosfera, decorrente da transformação desse composto em cloreto de cobre-amônio di-hidratado ($\text{CuCl}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁷⁹, e posterior acastanhamento completo, quando então se converteu em cloreto(s) básico(s) de cobre hidratado(s) (não identificados completamente) e no análogo sintético da erioalcita ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Relatam ainda que outra amostra, submetida paralelamente a aquecimento de mesma intensidade e duração, mas mantida sem contato com a atmosfera, não sofreu nenhuma dessas alterações.

A amostra V/UIAV-Amo-1h foi objeto de reanálise posterior por μ -FTIR, com recurso a célula de diamante (CD) em vez de pastilha de brometo de potássio (KBr). Como se pode conferir

⁷⁹ O espectro desse composto não possui banda próxima a 1253 cm^{-1} , de forma que o excluímos como possível produto obtido (NARSIMLU; SIVA KUMAR, 2002).

nos espectros obtidos a partir de quatro regiões visualmente e cromaticamente distintas da subamostra analisada (Figura 3.19, abaixo, em que os espectros estão ordenados em função da predominância do cloreto básico de cobre sobre o acetato neutro de cobre), não só a amostra é heterogênea, como chama a atenção também a ausência da banda média em 1245 cm^{-1} inicialmente observada (nota-se apenas uma tímida elevação entre 1272 e 1262 cm^{-1} no espectro “cd2”, que é aquele em que as bandas do cloreto básico de cobre são mais intensas na Figura 3.19, abaixo). Este resultado tem o efeito de constatar e confirmar a instabilidade da amineíta ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$) descrita por Bojar *et al.* (2010). De acordo com as bandas observadas entre 987 e 822 cm^{-1} , o cloreto básico de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) gerado tanto inicialmente quanto em decorrência da ulterior decomposição da amineíta parece se resumir à atacamita. Já quanto à erioalcita ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), não foi possível averiguar sua presença por μ -FTIR, uma vez que as bandas no intervalo 3500 - 3000 cm^{-1} contêm simultaneamente informação relativa aos demais compostos confirmados e porque as vibrações envolvendo o par Cu–Cl ocorrem abaixo da escala aqui abrangida (NOUR; AL THANI, 1989, p. 185; OLALEKAN *et al.*, 2014; GREENWOOD *et al.*, 1969, p. 294). Sua vibração reportada entre 682 e 690 cm^{-1} (FROST *et al.*, 2003a) pode estar contribuindo para a intensidade da banda aqui vista em 688 cm^{-1} , mas não há indícios da sua presença nos resultados das análises por μ -Raman, de forma que afastamos essa hipótese.

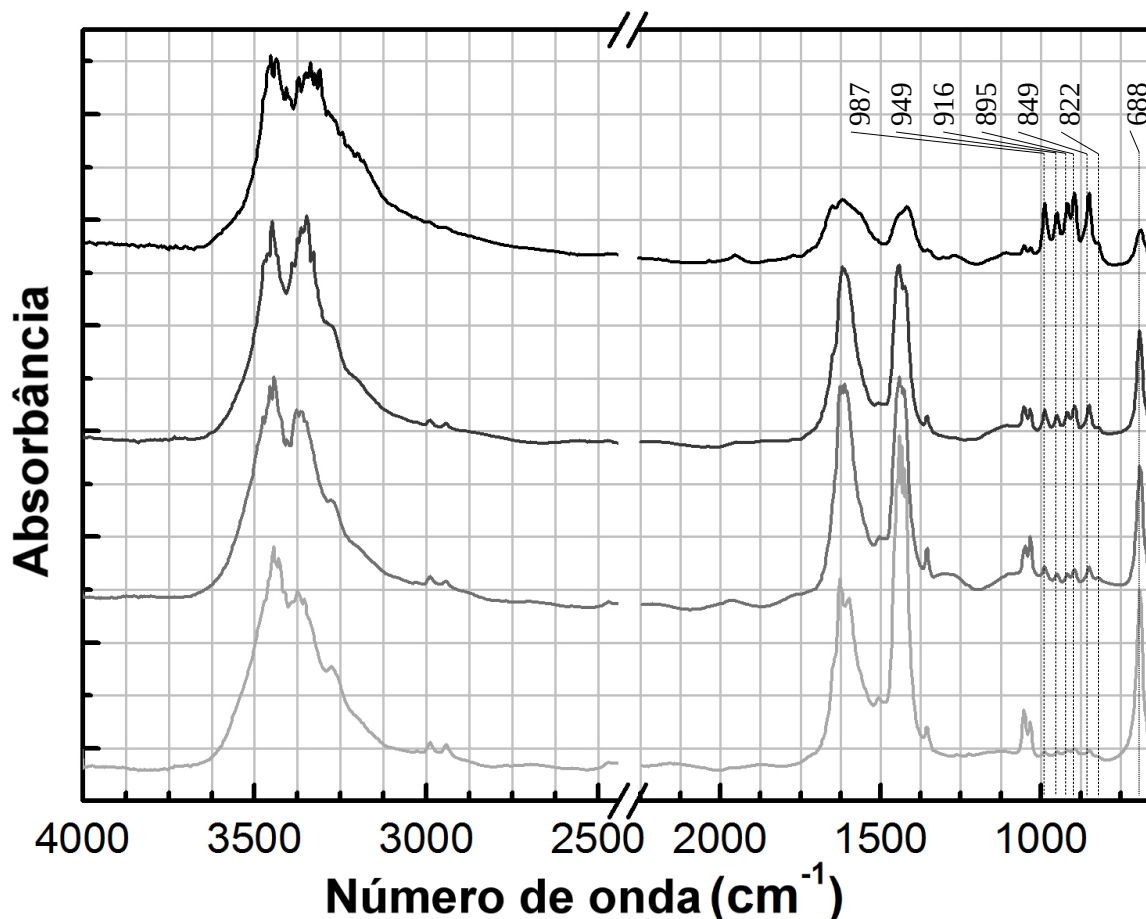


Figura 3.19: espectros μ -FTIR (CD) de quatro regiões cromaticamente distintas visíveis em subamostra retirada da amostra V/UIAV-Amo-1h, que indicam a instabilidade da amineíta inicialmente constatada, confirmam a presença de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) e evidenciam sua heterogeneidade, em ordem decrescente de intensidade das bandas decorrentes da proporção de atacamita e crescente daquelas relativas à proporção de acetato neutro de cobre(II) monoidratado (de cima para baixo: “cd2”, “cd4”, “cd1” e “cd3”; base de dados DCR/FCT/UNL).

Na análise por μ -Raman da única amostra deste **subgrupo III-b**, foram obtidos espectros de regiões verdes e de brancas. A região verde têm bandas coincidentes ou muito aproximadas às das amostras B ou B2 de Chaplin *et al.* (2006) e ligeiramente discrepantes do acetato neutro de cobre(II) monoidratado (MUSUMECI; FROST, 2007; CHAPLIN *et al.*, 2007). A branca exhibe bandas de ambos tipos de acetato de cobre (os básicos referidos e o neutro), outras atribuídas à tenorita ($354, 411 \text{ cm}^{-1}$), e ainda à atacamita e outros eventuais cloretos básicos de cobre formados residualmente ($816, 844, 914, 938, 949, 975 \text{ cm}^{-1}$). DRX, por sua vez, apontou simplesmente para a presença de atacamita (24%) e o restante para acetato neutro de cobre.

O gráfico a seguir (Figura 3.20) relaciona as amostras acima com os tratados e receituários cujas receitas geraram pigmentos analisados com sucesso:

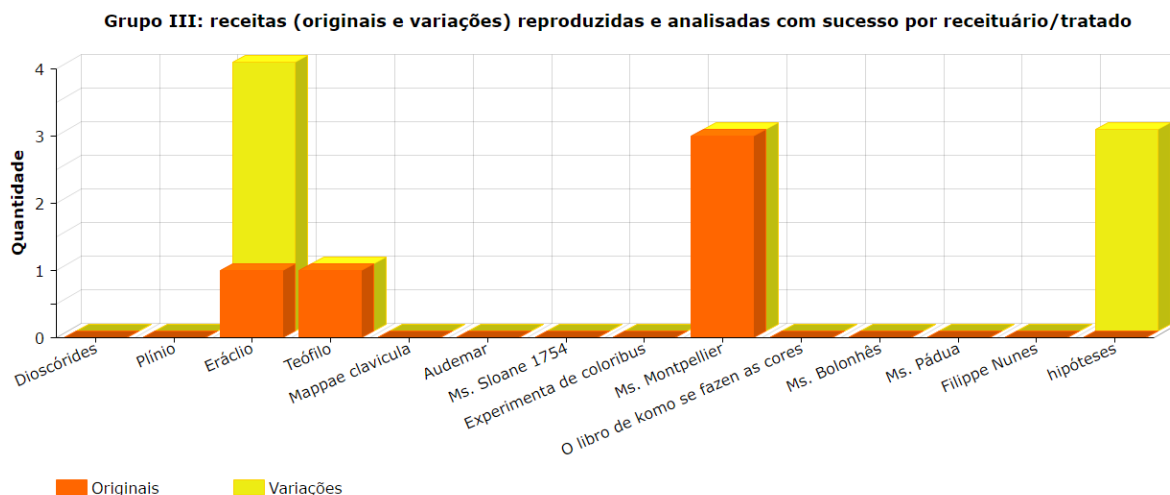


Figura 3.20: gráfico relacionando as amostras do **grupo III** sintetizadas a partir de receitas (originais e eventuais variações) com o respectivo receituário ou tratado de origem.

Grupo IV (amostras únicas)

O quarto grupo reúne amostras que divergem significativamente das demais, *i.e.*, reúne casos únicos.

O espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg/Cal-30d (**subgrupo IV-a**) (Figura 3.21, abaixo), uma das variações feitas a partir da hipótese de uso de cola de pergaminho no lugar do mel, parece caracterizar uma mistura de acetato(s) básico(s) de cobre⁸⁰ e cloreto(s) básico(s) de cobre, assemelhando-se consideravelmente ao espectro de acetato(s) básico(s) e cloreto(s) básico(s) de cobre não-determinados de Salvadó *et al.* (2013, p. 50, Fig. 1b, primeira linha). Os picos da região relativa à distensão OH encontram-se em 3443, 3357 e 3340 cm^{-1} (na referência: em 3447, 3358 e 3347 cm^{-1}), os picos fortes de distensão assimétrica do grupo COO em 1606 e 1574 e simétrica em 1410 cm^{-1} (na referência: 1600, um ombro visível mas não assinalado que corresponderia ao nosso 1574, e 1414 cm^{-1}), o de deformação simétrica do grupo CH_3 em 1344 cm^{-1} (na referência: 1340 cm^{-1}), uma banda em 1102 cm^{-1} novamente atribuível à nantoquita (ausente na referência), os picos médios das vibrações por balanço (*rocking*) do grupo CH_3 em 1049 e 1022 cm^{-1} (na referência: 1051 e 1031 cm^{-1}), os fracos ou médios de deformação CuOH em 987, 946, 917, 895, 848 e 819 cm^{-1} (na referência: 987, 949, 916, 895, 850 e 820 cm^{-1}), os picos médios em 684 e 619 cm^{-1} relativos à deformação OCO e à deformação fora do plano COO (na referência: 684

⁸⁰ Não há “um” espectro padrão que possa ser fornecido como termo de comparação, uma vez que existem múltiplos acetatos básicos de cobre distintos, como visto (ver nota 92, p. 135, abaixo), sequer existindo padrões de DRX para diversos deles. Cf., *e.g.*, CHAPLIN *et al.* (2006).

e 626 cm^{-1}), os de deformação CuOH em 515 e 480 (fora da escala na referência), e o de distensão CuO em 444 cm^{-1} (fora da escala na referência) – a atribuição dessas vibrações encontra-se fundamentada, ainda, em Pereira *et al.* (2006) e San Andrés *et al.* (2012a).

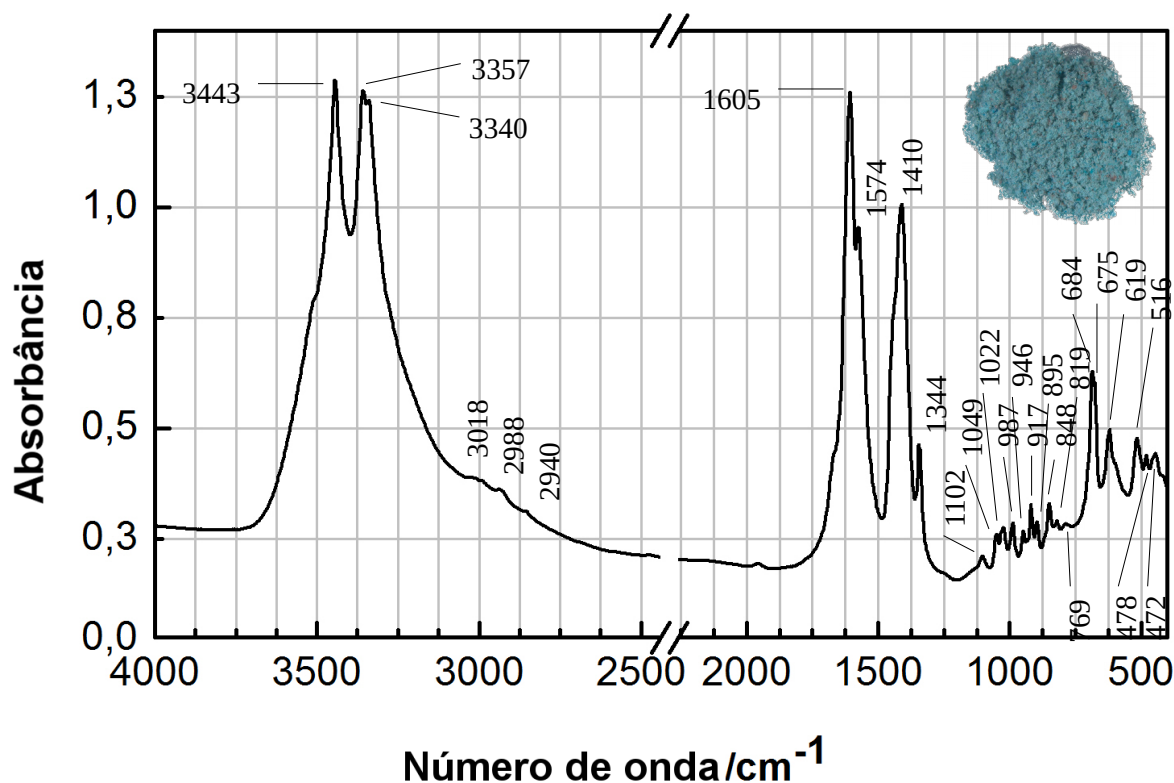


Figura 3.21: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg/Cal-30d em pó, que sugere a composição: acetato(s) básico(s) de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_x \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + cloreto(s) básico(s) de cobre $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$ (base de dados DCR/FCT/UNL).

Cabe notar que o espectro de Salvadó *et al.* (2013) referido acima possui um pico de deformação assimétrica do grupo CH_3 em 1444 cm^{-1} , que estaria ausente em nossas amostras deste grupo mas presente nos diversos acetatos neutros vistos acima (**grupos I, II e III**), o que sugere que a amostra analisada por Salvadó *et al.* continha, além de acetato(s) básico(s) e cloreto(s) básico(s) em sua composição, também acetato *neutro* de cobre(II) monoidratado.

Na reanálise posterior da amostra por μ -FTIR (CD), obteve-se três espectros distintos, produzidos a partir de três regiões da subamostra preparada e que encontram-se empilhados abaixo, em ordem decrescente de intensidade das bandas relativas ao acetato neutro de cobre monohidratado (Figura 3.22, em que o espectro inicial, por μ -FTIR (KBr), ocupa a posição inferior). O espectro cd1 caracteriza essencialmente um acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). O espectro cd3 se aproxima significativamente do espectro cd4 da amostra V/UIAV-Amo-1h (**subgrupo III-c**, Figura 3.19, acima), tanto no tocante à nantoquita (CuCl), pela banda em 1102 cm^{-1} , quanto relativamente à atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), em função das bandas em $990, 946, 917, 897, 848$ e 819 cm^{-1} (equiparáveis às localizadas em $986, 949, 916, 895, 849$ e 822 cm^{-1} na amostra V/UIAV-Amo-1h). Já o espectro cd2 desta amostra CSAC-CPerg/Cal-30d (**subgrupo IV-a**) apresenta estas últimas bandas do seu espectro cd3, mas com intensidades distintas, progressivamente crescendo conforme diminui o número de onda; e, diferente dos espectros cd3 e KBr, que possuem uma banda forte em 1611 ou 1606 e outra um pouco menos intensa em 1578 ou 1574 cm^{-1} , respectivamente, o espectro cd2 possui-as em 1564 e 1559 cm^{-1} , com intensidades iguais. Além disso, a elevação em 676 cm^{-1} no espectro cd2 – presente no espectro KBr em 675 cm^{-1} – não está nos espectros cd1 e cd3. Não foi possível, porém, identificar causas para estas diferenças.

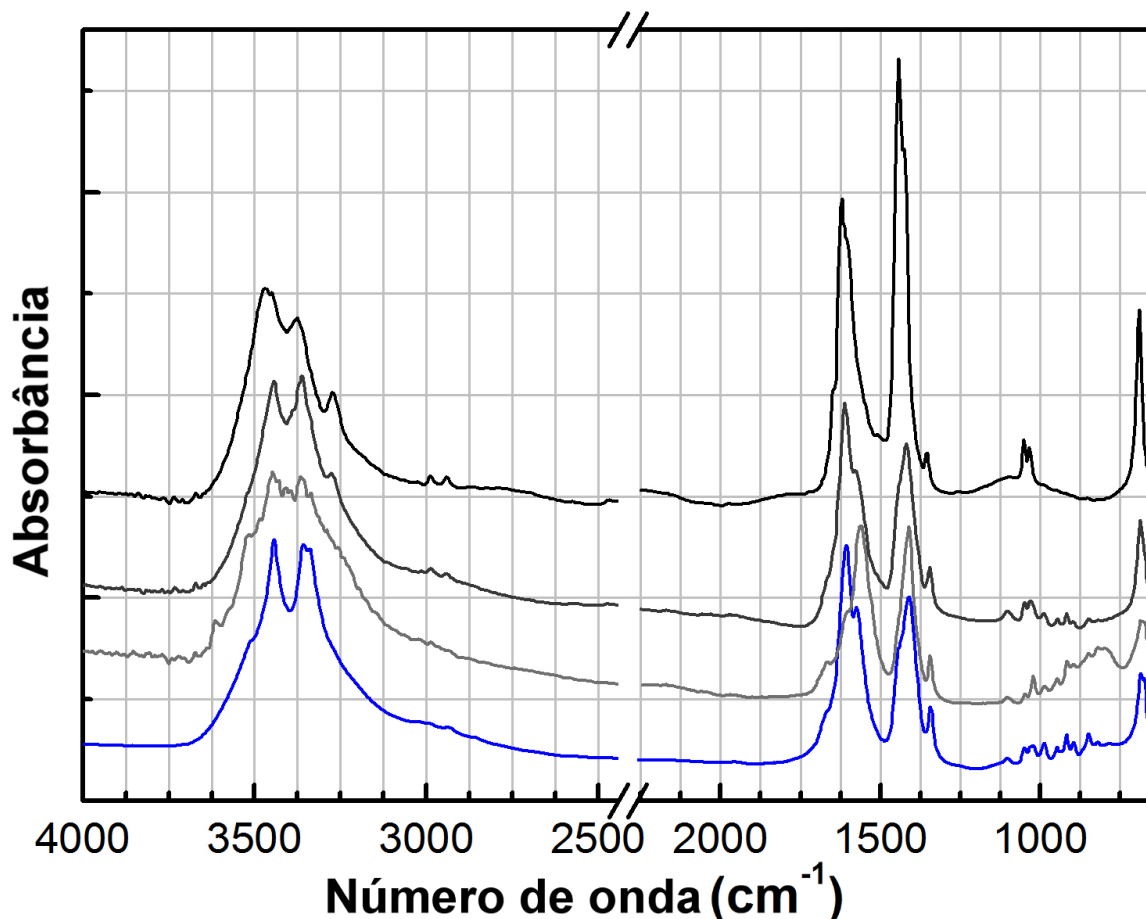


Figura 3.22: espectros μ -FTIR (CD) de três regiões visualmente distintas em subamostra retirada da amostra CSAC-CPerg/Cal-30d, que indicam alguma heterogeneidade, em ordem decrescente de intensidade das bandas do acetato neutro de cobre(II) monoidratado (de cima para baixo: “cd1”, “cd3”, “cd2” e “kbr”; base de dados DCR/FCT/UNL), em que se nota a presença de cloretos de cobre: nantoquita (CuCl) e atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).

Dos espectros obtidos por μ -Raman, o primeiro identificou cuprita (Cu_2O) pelas bandas em 146, 189, 198, 217 e $625\text{--}643\text{ cm}^{-1}$. Acredita-se que as bandas em 413 e 520 cm^{-1} guardem relação com o cloreto básico de cobre presente. O segundo espectro aponta principalmente para o acetato neutro de cobre(II) monoidratado (bandas em 177, 213, 224, 232, 252, 298, 31, 474, 685, 702, 948, 1360, 1418, 1441, 1450, 2942, 2994 e 3022 cm^{-1}), mas outras bandas, ausentes do espectro da versão neutra desse composto ou pelo menos significativamente discrepantes, apontam para algum(ns) dos acetatos básicos de cobre de Chaplin *et al.* (2006): 105, 122, 224–232, 304, 408, 940, $1322\text{--}1343$, 1456 cm^{-1} (uma banda em 2440 cm^{-1} restou sem vibração atribuída). O terceiro espectro possui, como o primeiro, bandas de cuprita e, como o segundo, bandas relativas a acetatos básicos e neutro de cobre, mas possui, ainda, bandas relativas a cloreto(s) básico(s) de cobre (350 , 400 , 820 , 918 , $935\text{--}944$ e 972 cm^{-1} , que sugerem a confirmação da atacamita) e algumas não atribuídas (1462

e 1525 cm^{-1} , além daquela em 2438 cm^{-1} como no segundo espectro). Não foi possível a complementação por DRX em razão da insuficiência da quantidade de pigmento disponível.

A segunda amostra, CIAV-Sal-3d, constitui o **subgrupo IV-b** e, pelos resultados de μ -FTIR, seria predominantemente caracterizada por acetato de sódio (NaCH_3COO), mas também acetatos de cobre e, ainda, por cloreto(s) básico(s) de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), provavelmente (ou predominantemente) atacamita. Seu espectro por infravermelho (Figura 3.23, abaixo) revela bandas em 3446 e 3355 cm^{-1} , a primeira atribuível ao acetato de sódio mas a segunda relativa a acetato(s) de cobre; distensão CH do íon acetato em 2937 cm^{-1} ; vibração de água (do(s) acetato(s) básico(s) de cobre) em 1637 cm^{-1} ; distensões assimétrica e simétrica CO em 1560 e 1412 cm^{-1} ; deformação CH_3 em 1340 cm^{-1} ; vibração da nantoquita (CuCl) em 1108 cm^{-1} ; balanço (*rocking*) CH_3 em 1050 e 1020 cm^{-1} ; deformações CuOH da provável atacamita em 988 , 950 , 927 (esta última de intensidade ligeiramente maior que as demais, talvez por coincidir com a distensão CC do acetato de sódio); 895 , 847 e 809 cm^{-1} ; deformações OCO de acetato(s) de cobre (indeterminado(s)) em 668 cm^{-1} e do acetato de sódio em 642 cm^{-1} ; balanço (*rocking*) fora do plano COO em 623 cm^{-1} ; deformação CuOH dos cloretos básicos de cobre em 516 cm^{-1} ; e balanço (*rocking*) no plano em 475 cm^{-1} . As atribuições relativas ao acetato de sódio predominante provêm de Ito e Bernstein (1956), que, porém, não relatam a banda aqui observada em 1637 cm^{-1} . Não obstante, nossas bandas atribuíveis ao acetato de sódio coincidem quase à perfeição com as do espectro desse composto publicado por Agasti e Kaushik (2014).

A banda de deformação OCO em 669 cm^{-1} não corresponde ao acetato de sódio aparentemente predominante, nem coincide com a mesma banda no espectro do acetato neutro (692 cm^{-1}) ou aquelas observadas em 684 ou 651 cm^{-1} por Salvadó *et al.* (2013, p. 50, Fig. 1a, primeira e segunda linhas) ou em 676 ou 648 cm^{-1} por San Andrés *et al.* (2012a, p. 244-248, amostras “V-v-2” e “V-v-3”). Isto sugere que o acetato básico de cobre(II) aqui formado seja distinto das espécies identificadas por aqueles autores, *i.e.*, que não seja $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nem $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A amostra parece conter, assim, uma mistura de acetato básico de cobre(II) indeterminado, de cor azul, com a atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), verde, e o acetato de sódio (NaCH_3COO), branco.

Foram obtidos por μ -Raman dois espectros dessa amostra. Nenhum deles coincide ou se aproxima do espectro de acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). O primeiro caracteriza a presença de cuprita (Cu_2O) e possui bandas plausivelmente relacionadas com acetato(s) básico(s) de cobre e/ou com cloreto(s) básico(s) de cobre, como a atacamita.

A essa discrepância entre FTIR e Raman somam-se outros dois resultados conflitantes: ao

mesmo tempo em que o espectro por μ -EDXRF registra o cloro oriundo do sal (NaCl) mas nenhum sódio, a análise por DRX aponta para uma composição de 87% de cloreto de sódio (NaCl) e, o restante, de cuprita (Cu_2O).

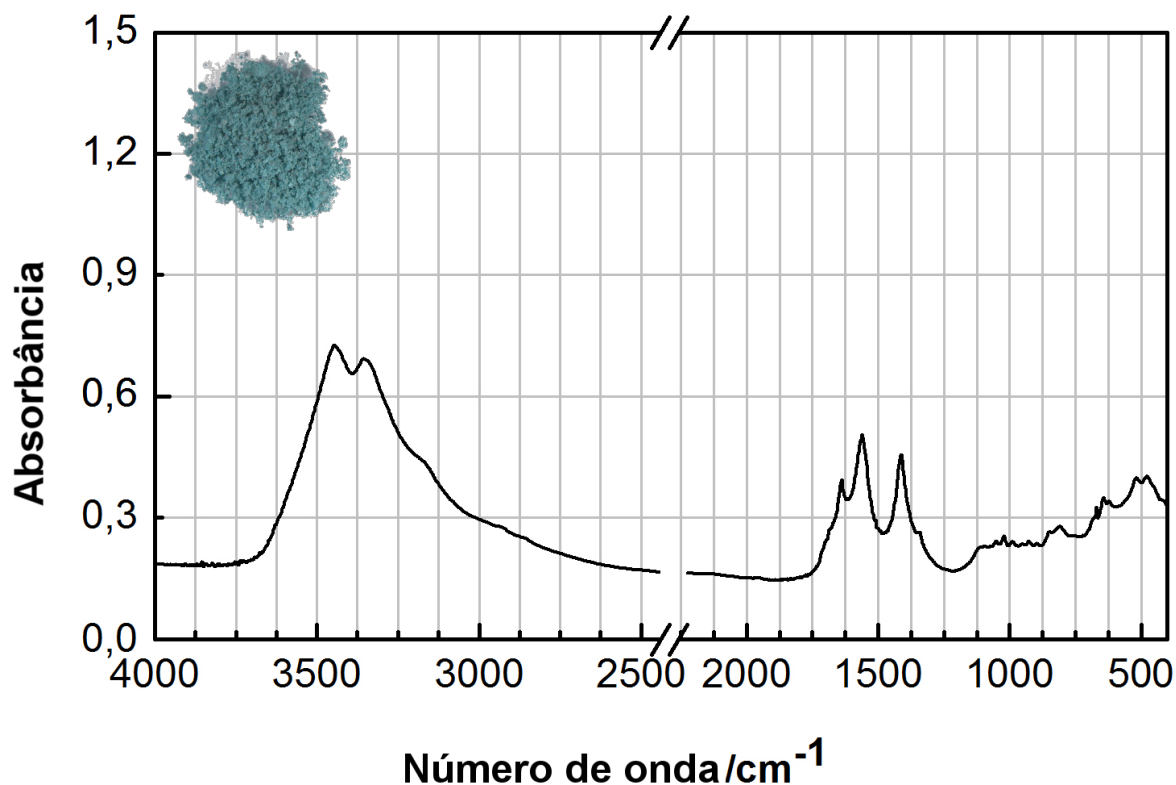


Figura 3.23: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-Sal-3d em pó (base de dados DCR/FCT/UNL).

Essas contradições e a decorrente inconclusividade dos resultados, infelizmente, reduzem a utilidade comparativa desta amostra.

O **subgrupo IV-c** é constituído pela amostra LIAM-Amo-2s, que faz uso de latão como ingrediente-base, tendo a análise por μ -EDXRF confirmado a esperada presença adicional de zinco (Zn). Sua análise por FTIR, porém, apresenta dificuldade singular. As reações entre cobre (Cu), zinco (Zn), vinagre caseiro (mistura complexa de ácido acético com outros ácidos e compostos orgânicos) e sal amoníaco (NH_4Cl) podem gerar produtos muito variados, além de, sem muita surpresa, essa combinação específica de reagentes não ter sido até aqui estudada de forma sistemática ou aprofundada. O μ -FTIR fornece alguns indícios a esse respeito, mas, dada a quantidade de produtos plausíveis na constituição da amostra, são informações insuficientes, ou insuficientemente claras. Essa falta de clareza, vale dizer, deve-se à própria constituição da

amostra, não ao espectro dela obtido, que permaneceu inalterável. Pode-se mesmo cogitar de cloretos básicos de zinco e/ou mistos (de zinco e cobre), ainda que as bandas relatadas possam estar aqui ocultas sob outras mais intensas referentes a outro(s) composto(s) (STOILOVA; VASSILEVA, 2002).

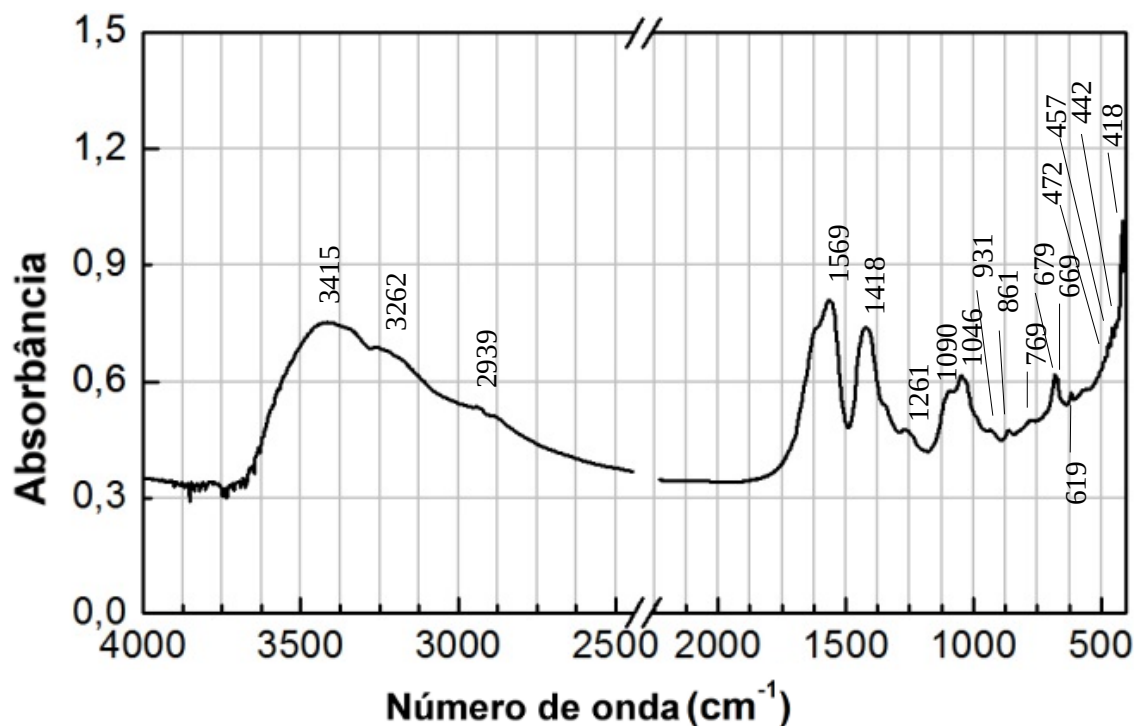


Figura 3.24: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LIAM-Amo-2s (base de dados DCR/FCT/UNL).

Não foi possível complementá-la por Raman ou DRX, em razão da escassez do pigmento gerado, de forma que a realização de análises adicionais, imprescindível, está condicionada a repetições e aprofundamentos posteriores.

Por fim, o produto da experiência de execução da receita de “flor de cobre” do Ms. Montpellier (§ 1.16.9), amostra UICV-Amo/Alu-1d, forma o **subgrupo IV-d**. Trata-se da reação de *calcuceumenon* – que, quase desprovido de enxofre (S), parece funcionar exclusivamente como uma fonte de cobre (Cu), como já visto acima (Figura 3.16) – com vinagre caseiro, cloreto de amônio (NH_4Cl) e alúmen ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$). Em relação ao subgrupo imediatamente anterior, visto logo acima (**subgrupo IV-c**), a diferença aqui se resume à ausência de zinco (Zn) e presença de alúmen. As bandas do espectro de μ -FTIR são mais agudas e nítidas que as da amostra anterior, mas nem por isso a interpretação deixa de ser complexa. Tanto hipóteses mais prováveis, como o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e/ou oxalatos – notadamente a oxamita $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FROST, 2004;

FROST; WEIER, 2004; CHUKANOV, 2014) –, quanto outras mais complexas e bem menos prováveis, como o sulfato de tetraminocobre hidratado ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (CYVIN *et al.*, 1976; SCHMIDT; MÜLLER, 1974) ou eventualmente até uma espangolita⁸¹ ($\text{Cu}_6\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), seriam possíveis, dada a composição dos reagentes, mas, no espectro por μ -FTIR abaixo (Figura 3.25), apesar de inicialmente cada hipótese dessas pareça ter alguma(s) banda(s) presente(s), logo nota-se a ausência de outras necessárias e conclui-se pela sua inevitável exclusão. A banda em 1106 cm^{-1} , porém, sugere fortemente tratar-se de sulfato de potássio (K_2SO_4) (MILLER; WILKINS, 1952) e as bandas entre 983 e 821 cm^{-1} indicam a presença de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), além do(s) esperado(s) acetato(s) de cobre.

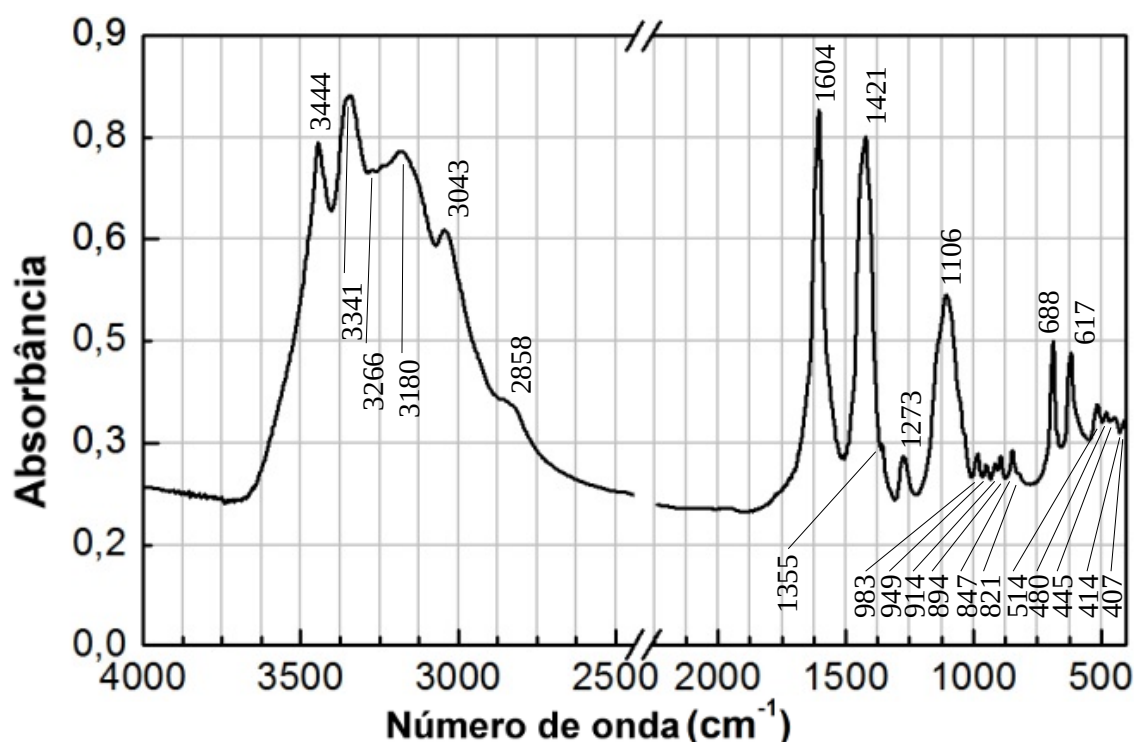


Figura 3.25: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra UICV-Amo/Alu-1d (base de dados DCR/FCT/UNL).

Foram igualmente obtidos espectros por μ -Raman, que confirmaram a presença de sulfato(s), mas descartaram a de sulfato(s) de cobre. Quanto à(s) substância(s) verde(s), confirmou-se a presença de acetato neutro de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e possivelmente alguma de acetato(s) básico(s) de cobre, porém sem que se possa apontar sua(s) composição(ões).

Já os resultados de DRX apontam com segurança para uma composição de 48% de sulfato

⁸¹ Tradução proposta para o original inglês *spangolite*, ainda não traduzido oficialmente até onde sabemos.

de potássio (K_2SO_4) e 28% de atacamita ($Cu_2(OH)_3Cl$), confirmando as informações obtidas da análise por infravermelho, mas atribuem os 22% restantes a um composto supostamente de fórmula $C_{40}H_{30}CuO_6$. Não é absurdo supor que picos combinados de diferentes compostos mais simples podem ter induzido a ferramenta a inferir a presença de um único composto muito mais complexo.

Deixamos de apresentar gráfico similar àqueles vistos ao final dos três primeiros grupos em razão do caráter pontual e único das amostras que constituem este quarto grupo.

3.2 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS ARTEFATOS ESTUDADOS

Para o estabelecimento de eventuais ligações entre os pigmentos sintetizados (Seção 3.1, p. 76 e ss., acima) e aqueles efetivamente presentes nos artefatos dos séculos XII a XVIII selecionados, partimos das análises desses objetos realizadas em projetos anteriores do DCR/FCT/UNL⁸² (Seções 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3, abaixo), resultados esses que são aqui revisitados e utilizados, e realizamos a caracterização molecular dos verdes de cobre presentes na cartografia e iconografia luso-brasileiras selecionadas (Seção 3.2.4, p. 127 e ss., abaixo)⁸³.

Cada objeto foi fotografado e teve seu corpo minuciosamente observado através de lupa binocular, permitindo uma escolha detalhada das melhores áreas para análise. O design experimental multianalítico objetivou atender necessidades de caracterização elementares e moleculares. Aplicou-se, com esse objetivo, as seguintes técnicas *in situ*, já referidas acima: microespectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva em energias (μ -EDXRF), utilizada em todo o corpo do objeto e buscando áreas próximas entre pontos, de modo a perceber diferenças; microamostragem sob microscópio, com registro fotográfico das zonas microamostradas; microespectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (μ -FTIR), utilizada nas microamostras anteriormente retiradas; e microespectroscopia Raman (μ -Raman), utilizada para confirmar indícios e esclarecer dúvidas não esclarecidas por outras até então.

⁸² Um trabalho mais geral sobre a paleta utilizada nas iluminuras românicas portuguesas pode ser encontrado em Miguel (2012). Sobre o Atlas Iluminado de Fernão Vaz Dourado, confira-se Melo *et al.* (2013). E, sobre os livros de horas de produção francesa, Araújo (2012). Um texto sobre a completa caracterização molecular dos pigmentos presentes na cartografia e iconografia luso-brasileiras encontra-se em fase de elaboração e será concluído e publicado após esta tese.

⁸³ Foi feita a caracterização completa da paleta de cores desses itens, com relação aos pigmentos, ligantes, e eventuais aditivos e resultados de degradação, mas apenas os verdes à base de cobre são vistos neste texto. Os restantes resultados dessa caracterização serão publicados posteriormente.

3.2.1 Iluminuras românicas portuguesas (séculos XII-XIII)

Os manuscritos dos *scriptoria* dos mosteiros de Lorvão, Alcobaça e Santa Cruz (Portugal) fazem intenso uso de pigmentos verdes à base de cobre: episodicamente a malaquita, um carbonato de cobre de origem mineral, e, de forma sistemática, o verde-garrafa⁸⁴, um verde de origem sintética, saturado e profundo, de aparência vitrosa mas fragmentada, que tende justamente a sofrer de perda de coesão e adesão ao suporte (do pergaminho, ao menos; ver fotografia detalhada na Figura 3.41 e, ampliada, na Figura 3.42, abaixo, relativas à cartografia iluminada de Fernão Vaz Dourado) e cujo notável grau de homogeneidade, com saturação e profundidade semelhantes em manuscritos de distintos *scriptoria*, aponta no sentido da existência de um procedimento de produção consideravelmente bem estabelecido naquele contexto (CLARO, 2009; MIGUEL, 2012). Foram reportadas identificações em manuscritos de lugares variados como Alemanha (SCOTT *et al.*, 2001a), Veneza (Itália) (GILBERT *et al.*, 2003) e Clairvaux (França) e Vaticano (MIGUEL *et al.*, 2018).

A malaquita é também encontrada nos livros de horas de produção francesa dos séculos XIV e XV (Seção 3.2.2, p. 125 e ss., abaixo) e no atlas iluminado de Fernão Vaz Dourado (Seção 3.2.3, p. 125 e ss., abaixo) e nesta última ocorre, ainda, o mesmo verde-garrafa aqui analisado, ou algo extremamente similar. Seria tecnicamente possível investigar a efetiva natureza mineral da malaquita, isto é, seria possível confirmar ou eliminar a sempre plausível hipótese de emprego de malaquita sintética, mas isto não teria utilidade concreta neste estudo, uma vez que nas amostras por nós sintetizadas não foram identificados carbonatos (Seção 3.1, p. 76 e ss., acima). Já quanto ao verde-garrafa, passamos a examiná-lo a seguir.

3.2.1.1 O verde-garrafa

Segundo Miguel *et al.* (2009; MIGUEL, 2012), o verde-garrafa seria um proteinato de cobre, de estrutura não-cristalina, e que decorreria da complexação de um “verdigris” – termo usado no sentido de acetato neutro de cobre(II) monoidratado, de forma que dever-se-ia falar, a rigor, em verdigris *neutro* – com um ligante proteico, que seria a cola de pergaminho. A identificação de um proteinato de cobre é ainda ratificada pela análise por Raman (MURALHA *et al.*, 2012) – nesta publicação, contudo, o termo “verdigris” é usado para designar acetatos *básicos*

⁸⁴ Claro (2009) identificou malaquita em apenas dois fólios em seu estudo, enquanto Miguel (2012) afirma ter identificado verde-garrafa em todos os manuscritos examinados.

de cobre(II). O espectro por infravermelho de amostra de tinta verde produzida através da *combinação* de acetato neutro de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com (água e) cola de pergaminho exibe *algumas* das características dos respectivos espectros dessas matérias primas, mas não chega a coincidir com os espectros obtidos de amostras de verde-garrafa dos manuscritos portugueses analisados.

Para prosseguirmos, portanto, é imprescindível discriminar no espectro por infravermelho do verde-garrafa as bandas pertencentes originalmente à cola de pergaminho.

Essa cola consiste basicamente em colágeno, mais especificamente colágeno de tipo I – o mais comum, presente inclusive na pele dos mamíferos –, que é composto por aminoácidos, nomeadamente a glicina, a prolina, a hidroxiprolina e a hidroxilisina. A cola é produzida “fervendo-se” o pergaminho em água até que ela evapore. Ferver é o termo usado em tratados como *O libro de komo se fazen as cores* (STROLOVITCH, 2005, mencionado em receitas em p. 132-133, 140 e 141; explicada a tradução em p. 181) e o de Cennini (1933), por exemplo, mas modernamente é sabido que o calor excessivo pode provocar desnaturação dessa proteína. Quanto calor seria excessivo não é, infelizmente, objeto de consenso. Por um lado, Sun *et al.* (2006) identificam desnaturação a partir dos 54° C e, antes disso, Hörmann e Schlebusch (1971) já haviam relatado – e posteriormente Leikina *et al.* (2002) reiteraram – que a temperatura ótima para reversão da desnaturação por fibras de colágeno seria de 30° C, pois a partir dessa temperatura o colágeno de tipo I já seria termicamente instável.⁸⁵ Por outro, há evidências de que, quando inserido no contexto bioquímico da célula, o colágeno seria mais estável que quando observado *in vitro* (BRUCKNER; EIKENBERRY, 1984; PERSIKOV; BRODSKY, 2002). Seja como for, pelo menos Teófilo (que também alertava para o caráter corrosivo do verdigris e sua inadequação para uso sobre papel) instruía a *não* ferver o pergaminho durante a preparação da cola (1979, §§ 18, 28, 31).

O espectro por infravermelho de referência de cola de pergaminho (feita a partir de pergaminho de pele de bezerro) abaixo (Figura 3.26) exibe as características espectrais do colágeno e eventualmente aquelas atribuíveis a aditivos usados no processo de manufatura do pergaminho a partir da pele animal utilizada. Tem-se as vibrações principais amida A, B, e I a VII, mas também outras, menos evidentes, que convém igualmente serem identificadas. Para esse fim é crucial o estudo de Jackson *et al.* (1995) acerca dos resíduos de carboidratos presentes no colágeno.

Temos a distensão NH em 3300 (amida A) e 3080 (amida B) cm^{-1} (em ressonância com o primeiro harmônico da amida II); distensões CH em 2959, 2941 e 2880 cm^{-1} ; a vibração mais importante, amida I, que consiste em uma distensão CO muito forte em torno de 1650 cm^{-1} , aqui na

⁸⁵ Conferir também Willet *et al.* (2008; 2010).

forma de um dubleto em 1652 e 1647 cm^{-1} ; a vibração amida II, devida à distensão CN e à deformação NH no plano, em 1541 cm^{-1} ; a deformação assimétrica CH_3 em 1452 cm^{-1} ; a deformação simétrica CH_3 em 1408 cm^{-1} (também atribuível à distensão CaO do carbonato de cálcio (CaCO_3) possivelmente presente, mas que não parece ser o caso); a sacudida (*wagging*) CH_2 da prolina em 1335 cm^{-1} (eventualmente também atribuível ao ácido tânico que tenha sido usado no curtimento da pele); a amida III (distensão CN e deformação no plano NH) misturada com sacudida (*wagging*) CH_2 da prolina e da glicina em 1280, 1241 e 1203 cm^{-1} (esta última banda também eventualmente atribuível ao ácido tânico); distensões CO de resíduos de carboidratos presentes no colágeno em 1163, 1083 e 1031 cm^{-1} ; uma vibração não identificada (mas encontrada na literatura) em 974 cm^{-1} ; a distensão esquelética em 875 cm^{-1} , quase imperceptível (que, em tese, também poderia ser novamente atribuível à distensão CaO do carbonato de cálcio (CaCO_3), mas este não parece estar presente); e a amida IV (correspondente à deformação OCN e outros modos de vibração) em 699 cm^{-1} (JACKSON *et al.*, 1995; RENUGOPALAKRISHNAN *et al.*, 1989; DOYLE *et al.*, 1975; MUYONGA *et al.*, 2004; MAXWELL *et al.*, 2010; FABIAN; MÄNTELE, 2006; ABE; KRIMM, 1972; D'ELIA *et al.*, 2007; BICCHIERI *et al.*, 2008).

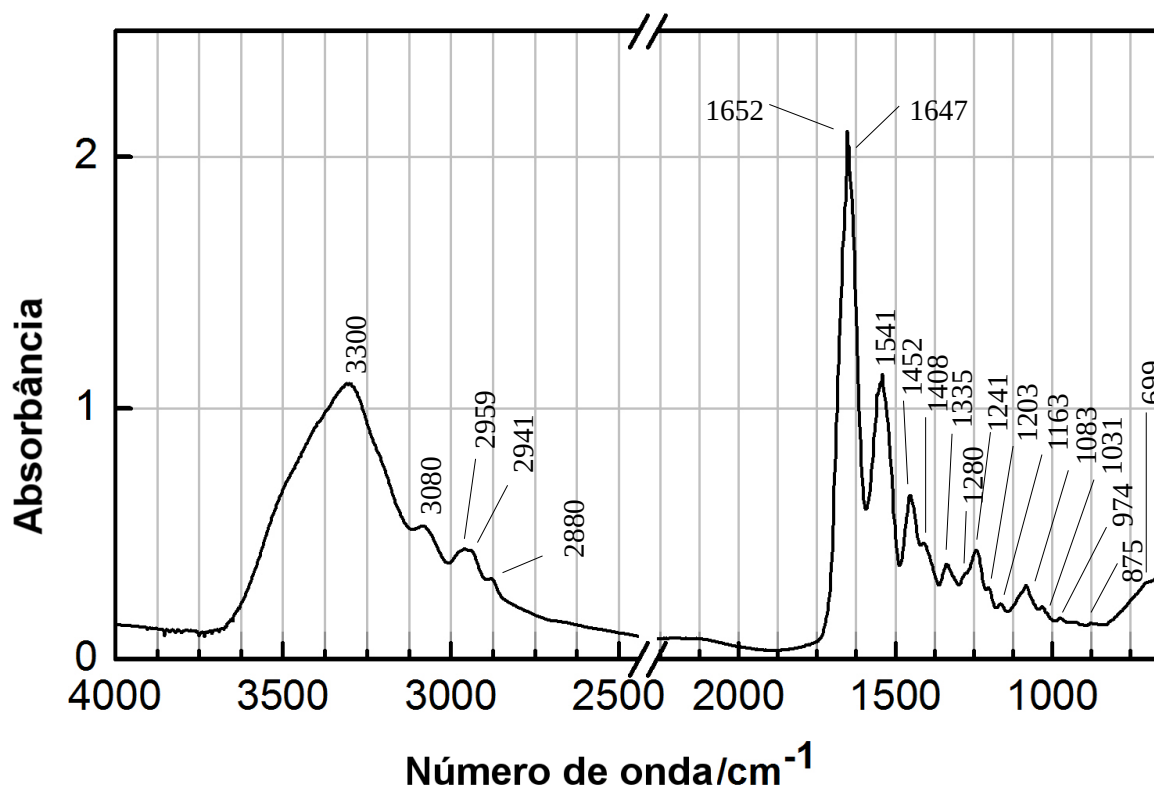


Figura 3.26: espectro μ -FTIR (CD) de referência de cola de pergaminho (base de dados DCR/FCT/UNL).

Nos espectros de verde-garrafa presentes em manuscritos românicos portugueses iluminados, as bandas do colágeno relativas à distensão CO da amida I (em $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$) e à distensão CN e deformação NH (em $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$) colapsam com as bandas do acetato de cobre devidas às distensões assimétrica e simétrica COO em ~ 1635 e $\sim 1375\text{ cm}^{-1}$, em uma única banda larga, significando o surgimento de nova(s) estrutura(s) química(s), e as distensões OH e NH em 3400 a 3000 cm^{-1} têm “[...] um padrão diferente de absorção, em que a absorção NH não está tão evidente” (MIGUEL *et al.*, 2009, p. 34-35). Na Figura 3.27, abaixo, vê-se espectros de cola de pergaminho (em preto), de simples mistura de verdigris com cola de pergaminho (em cinza), e de uma amostra aleatória de verde-garrafa (pertencente ao Ms. 249, fl. 125v, do Mosteiro de Alcobaça, em verde) justapostos, evidenciando a existência de algumas coincidências espectrais, mas principalmente de diferenças qualitativas do verde-garrafa incompatíveis com sua equiparação a uma mera combinação de adição de cola de pergaminho ao verdigris.

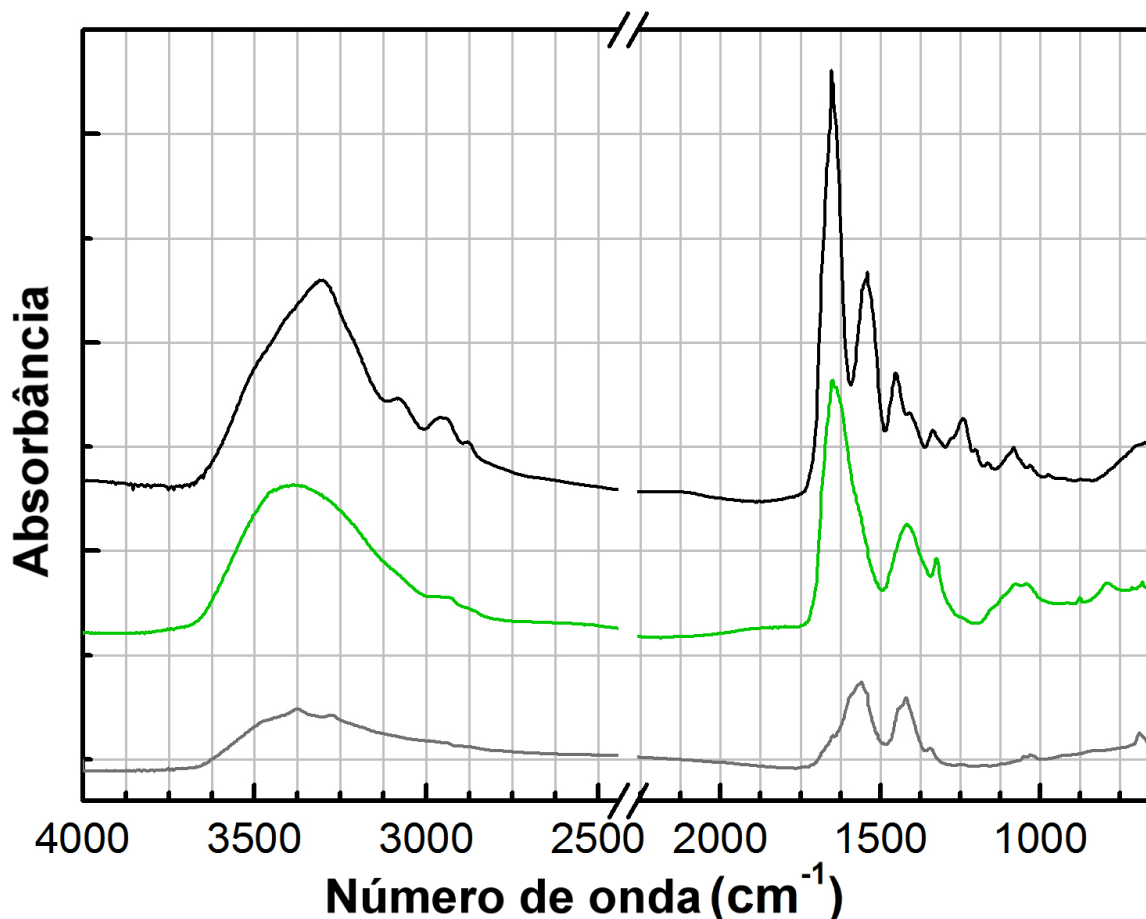


Figura 3.27: justaposição dos espectros μ -FTIR de cola de pergaminho (preto), da mistura de verdigris com cola de pergaminho (cinza), e de exemplo de verde-garrafa (Ms. 249 do Mosteiro de Alcobaça, fl. 125v) (verde).

Miguel (2012) afirma ter sintetizado verde-garrafa que equivaleria em aparência e em características espectrais (por μ -FTIR) ao encontrado nas iluminuras românicas portuguesas analisadas. Sabe-se, porém, que partiu de acetato neutro de cobre(II) monohidratado adquirido comercialmente (Panreac) como pigmento-base, assumindo não só uma única possibilidade de composição química do pigmento originalmente utilizado como ainda um grau de pureza inexistente à época (*ibidem*, p. 289); e que submeteu esse acetato neutro puro comercial a um procedimento de dissolução em vinagre e subsequente recristalização (referido como “purificação” no linguajar das antigas receitas). Para esse efeito, chegou a efetivamente usar um vinagre artesanal de aproximadamente meio século de idade, mas a complexidade da composição desta solução não tem tanto efeito – se algum – em contato com um acetato de cobre já estável (*i.e.*, neutro), em contraste com o cobre (e latão) metálico(s), muito mais reativo(s) que o acetato já formado. Uma vez recristalizado o acetato neutro, aquela autora misturou-o a água, o que, por sua vez, não

encontra respaldo em receitas de têmpera. Estas costumam indicar o uso do próprio vinagre e/ou de vinho (além de eventuais aditivos, que deverão ser objeto de atenção na continuação dos estudos sobre a reprodução dos verdes de cobre: *e.g.*, BARKESHLI; ATAIE, 2002). Só então a cola de pergaminho “[...] foi lentamente adicionada, a 75° C, sob contínua moagem”, sustentando que “[c]ontrolar a temperatura é crítico para evitar desnaturação da proteína” (MIGUEL, 2012, p. 289), procedimento esse que exige o uso de instrumentos modernos inexistentes no contexto histórico estudado. E, ao final, aplicou ainda (um número indeterminado de) sucessivas camadas de clara de ovo como verniz. Como resultado, obteve um espectro que se aproxima daqueles obtidos de ocorrências históricas de verde-garrafa em iluminuras românicas portuguesas (*ibidem*, p. 103), mas cujo percurso de síntese não guarda semelhança com os procedimentos históricos evidenciados por receitas da época, que nunca mencionam qualquer aquecimento, nem, muito menos, nenhum tipo de controle da intensidade desse aquecimento ou da constância da temperatura observada.

Além de cobre (Cu), a análise elementar do verde-garrafa feita por Miguel (2012) aponta a presença de zinco (Zn), sugerindo o uso de uma liga de cobre como latão na produção do verdigris (*ibidem*, p. 54), o que parece definitivamente relevante para a ulterior produção do verde-garrafa, mas, segundo aquela autora, “[...] a presença de zinco na composição do acetato de cobre não influencia a cor final, o padrão molecular característico ou a aparência vitrosa final das reconstruções de tinta verde-garrafa” (*ibidem*, p. 100). Nossos resultados (Seção 3.1, p. 76 e ss., acima), contudo, parecem sugerir o oposto.

Em vez de elegermos um espectro específico de verde-garrafa como objeto de análise, o que fizemos foi uma síntese espectral, combinando em um único “espectro médio” do verde-garrafa os dezenove espectros μ -FTIR únicos apresentados por Miguel desse pigmento (2012, p. 273-276, Figuras “AP VII.1” a “AP VII.3” daquela obra)⁸⁶. De fato, sete desses dezenove espectros parecem ter características singulares, mas, talvez precisamente por isso, eles não representem o que seria um verde-garrafa “típico”. Já um espectro médio matematicamente interpolado de todos os dezenove (Figura 3.28, abaixo) permite a atenuação proporcional dessas características isoladas e a simultânea identificação das características observadas de forma generalizada nesse universo de amostras.⁸⁷

⁸⁶ Excluindo-se dos vinte espectros ali apresentados a repetição do espectro legendado como “Sta. Cruz 20, f.78” ao início da p. 274.

⁸⁷ De qualquer forma, é curioso notar que um espectro médio interpolado apenas do subconjunto desses sete espectros que de alguma forma se destacam mostra-se idêntico ao espectro médio interpolado do conjunto formado por todos os dezenove verdes-garrafas.

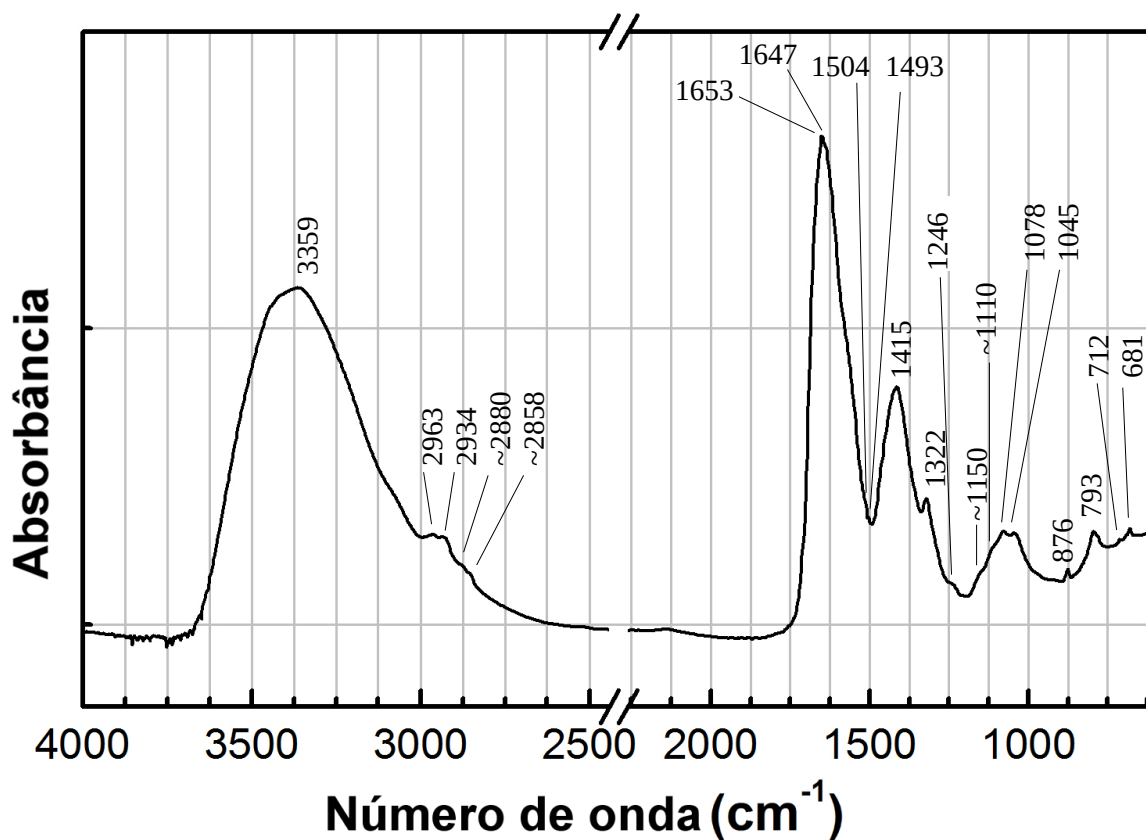


Figura 3.28: espectro μ -FTIR médio do verde-garrafa, interpolado matematicamente dos dezenove espectros de amostras de verde-garrafa de iluminuras românicas portuguesas de Miguel (2012).

A comparação desse espectro médio (Figura 3.28, acima) com o da cola de pergaminho (Figura 3.26, acima), sobrepostos na Figura 3.29, abaixo, permite isolar poucas informações além da confirmação da presença de colágeno. Na região superior a 2500 cm^{-1} pouca ou nenhuma informação surge, mas, especialmente abaixo dos 1600 cm^{-1} , há picos ausentes aqui e presentes ali, ou deslocados para um lado ou outro, infelizmente sem que se possa atribuir com segurança a razão para cada uma dessas diferenças entre um e outro espectro. O uso complementar de DRX foi impossibilitado, não havendo sequer registro na literatura do seu uso para caracterizar o verde-garrafa, talvez pelo seu caráter não-cristalino (o que poderia ser eventualmente contornado pela aplicação de transformação de Fourier inversa e da função de distribuição de pares, que poderiam determinar as distâncias dos átomos em relação a átomos centrais e seus números) e/ou pela quantidade ou dimensão (não microscópica) de amostra necessária para execução da análise.

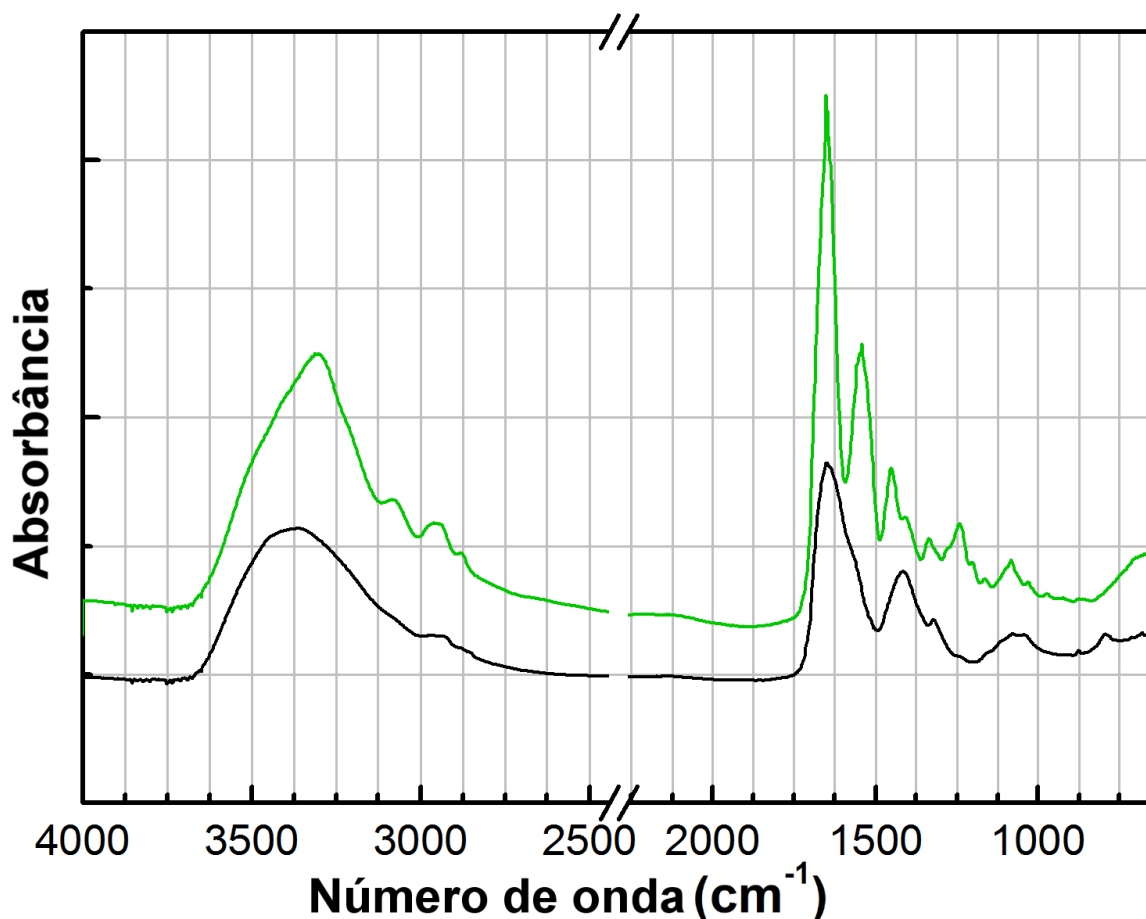


Figura 3.29: justaposição de espectro μ -FTIR da cola de pergaminho (preto) e espectro médio do verde-garrafa (verde), interpolado matematicamente dos dezenove espectros de amostras de verde-garrafa de iluminuras românicas portuguesas de Miguel (2012).

Não obstante, uma informação sobressai com nitidez. Todos os espectros de amostras históricas de verde-garrafa – e por consequência também o seu espectro médio acima – exibem o mesmo alargamento e deslocamento da base das bandas de balanço (*rocking*) CH_3 do acetato neutro de cobre (II) esperado em ~ 1050 e $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ (aqui em ~ 1080 e ~ 1040 , respectivamente) que se observa nos espectros de algumas das amostras do **grupo II**. Mais especificamente (como já visto à p. 88, acima), isto ocorre com duas das amostras do **subgrupo II-a** (CSAC-Mel-5s e CSCC-Mel-5s) e com as dos **subgrupos II-b** (CSAC-Mel-5s-esterco) e **II-c** (LSAC-Mel-5s), que, como as demais amostras do **grupo II**, são caracterizadas pela presença de acetato neutro de cobre (II) e de oxalato(s), mas que são as únicas que reúnem três condições: decorrem de processos que (1) usam *contêiner de carvalho*, (2) *mel* e (3) *nenhum sal* como ingredientes. Isto permite afirmarmos que esses três requisitos podem não ser *suficientes*, mas são *necessários* em qualquer tentativa de reprodução do processo histórico de produção do verde-garrafa.

Com relação ao terceiro elemento – a não utilização de sais como ingredientes – cabe notar que, se considerarmos que as bandas características da atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (cf. análise relativa ao **grupo II** e literatura aí citada, p. 82, acima; *e.g.*, 984, 944, 913, 890, 869, 844 e 820 cm^{-1} em FROST *et al.*, 2002, p. 803) estejam levemente deslocadas para a esquerda por alguma razão, pelo menos uma amostra original de verde-garrafa (fl. 181 do Ms. 421 de Alcobaça) conteria indícios da presença de atacamita, ainda que vestigial (Figura 3.30, abaixo):

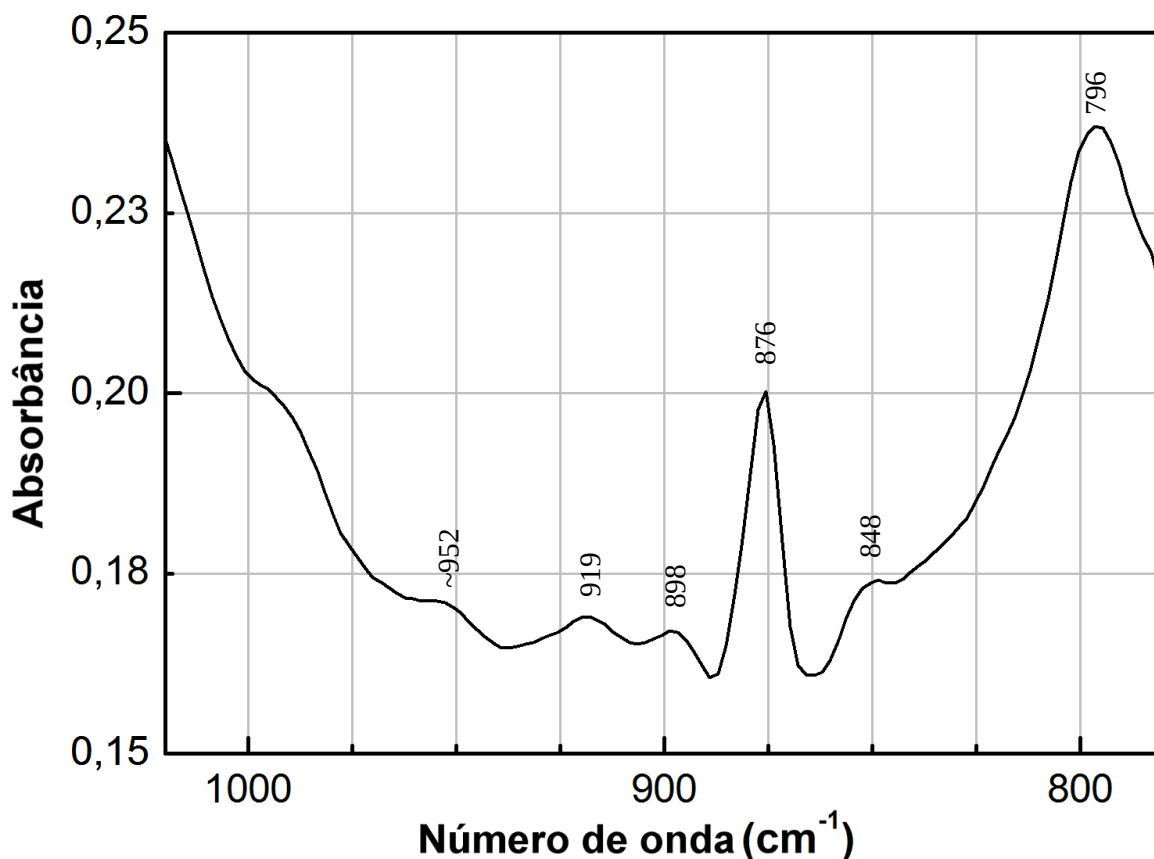


Figura 3.30: detalhe ampliado ($1020\text{-}780\text{ cm}^{-1}$) do espectro $\mu\text{-FTIR}$ da tinta verde-garrafa do fl. 181 do Ms. 421 de Alcobaça.

Se procedente essa observação, surgem duas hipóteses, a serem examinadas oportunamente. A primeira é que haveria ali uma concentração maior de cloro (Cl), o qual teria começado recentemente a provocar um processo químico de degradação do verde-garrafa resultante na produção de atacamita a partir dos compostos à base de cobre até então ali presentes. A segunda, menos plausível mas não absurda, é a possibilidade de todas as amostras terem contido na origem algum teor de cloreto(s) básico(s) de cobre (exemplificativamente a atacamita), que teria(m) ele(s) próprio(s) se decomposto – processo que, inversamente ao da primeira hipótese,

seria mais *lento* e por isso estaria *ainda incompleto* na amostra de verde-garrafa do fl. 181 do Ms. 421 de Alcobaça.

Por fim, sobrepomos os espectros dos pigmentos LSAC-Mel-5s (Figura 3.9, **grupo II**, p. 88, acima, e em *rosa* nas figuras logo abaixo) e LIAM-Amo-2s (Figura 3.24, **grupo IV**, p. 109, acima, e em *azul* nas figuras logo abaixo), ambos sintetizados com *latão* e cujas análises elementares confirmam a presença de zinco (Zn), a sete dos dezenove espectros únicos por infravermelho de verde-garrafa apresentados por Miguel (2012), um a um, em *verde* nas figuras logo abaixo. Esses sete espectros parecem ter características de alguma forma únicas em relação ao que seria um “espectro médio” do verde-garrafa (ainda que não seja possível explicá-las): são relativos aos Ms. 360, fl. 2 (Figura 3.31, abaixo), Ms. 421, fl. 181 (Figura 3.32, abaixo), Ms. 426, fl. 161 (Figura 3.35, abaixo) e Ms. 446, fl. 96v (Figura 3.33 e detalhe na Figura 3.34, abaixo), do Mosteiro de Alcobaça; Ms. 13, fl. 19v (Figura 3.36, abaixo), e Ms. 16, fl. 59v (Figura 3.37, abaixo), de Lorvão; e Ms. 34, fl. 94v (Figura 3.38, abaixo), de Santa Cruz.

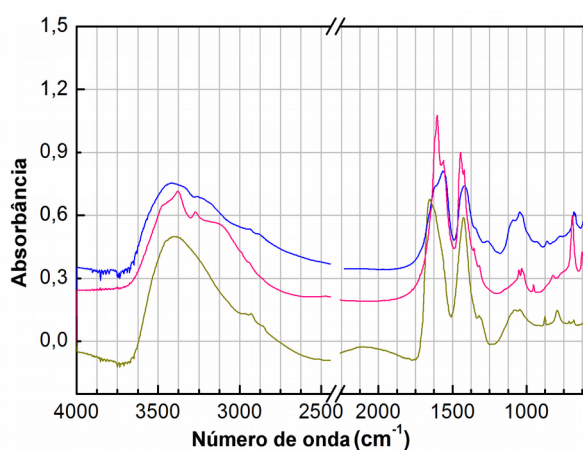


Figura 3.31: espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 2 do Ms. 360 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira com ambas.

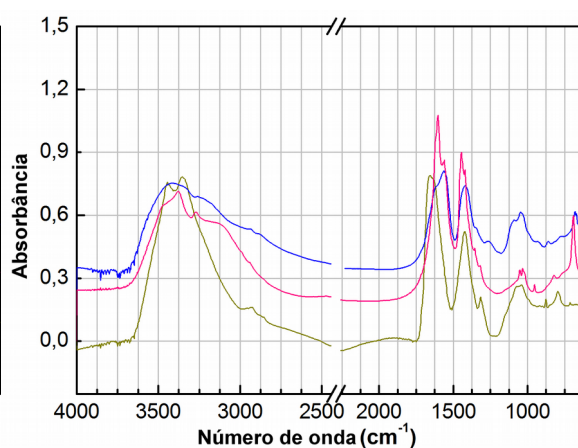


Figura 3.32: espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 181 do Ms. 421 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última.

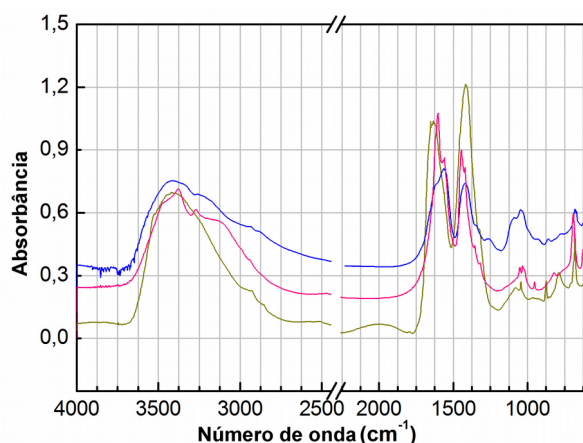


Figura 3.33: espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 96v do Ms. 446 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última. Ver na Figura 3.34, ao lado, detalhe da faixa entre 800 e 600 cm^{-1} .

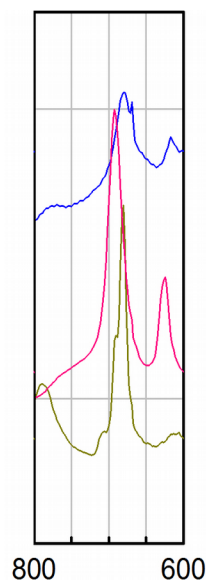


Figura 3.34: detalhe da Figura 3.33 na faixa entre 800 e 600 cm^{-1} .

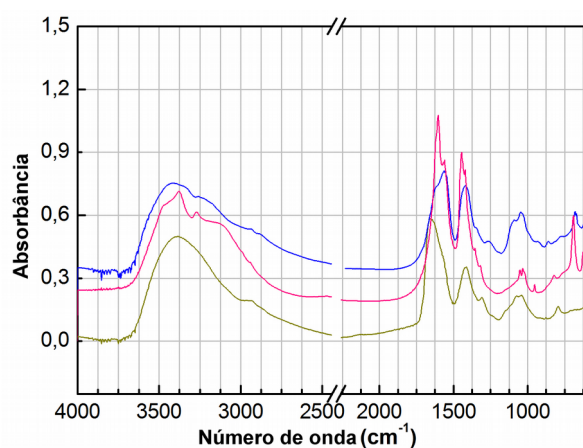


Figura 3.35: espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 161 do Ms. 426 de Alcobaça (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última.

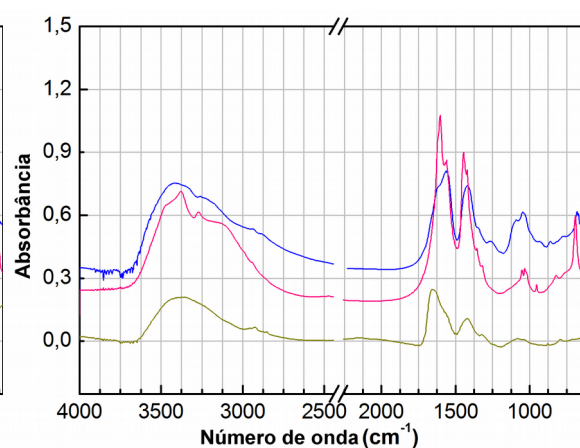


Figura 3.36: espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 19v do Ms. 13 de Lorvão (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última.

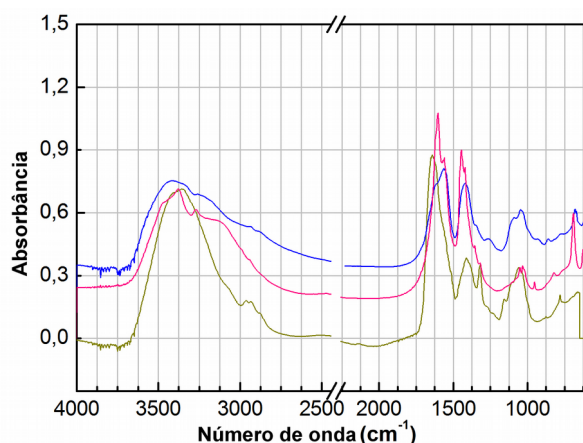


Figura 3.37: espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 59v do Ms. 16 de Lorvão (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a última, porém com alguns picos singulares.

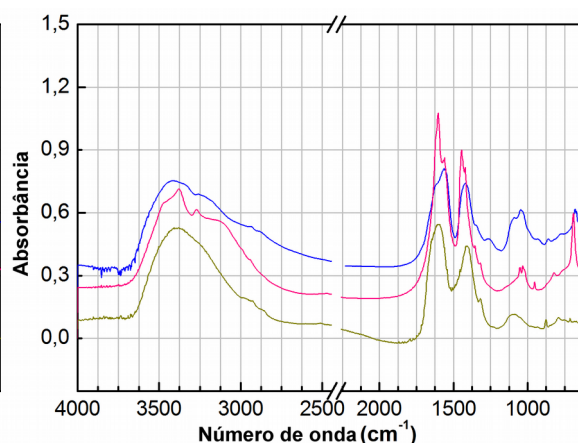


Figura 3.38: espectro μ -FTIR da tinta verde-garrafa do fl. 94v do Ms. 34 de Santa Cruz (verde) comparado com os das amostras LSAC-Mel-5s (rosa) e LIAM-Amo-2s (azul) – nota-se semelhança da primeira especialmente com a penúltima.

Como se vê nas comparações acima, uma quantidade significativa de amostras históricas de verde-garrafa guarda semelhanças espectrais com amostras de pigmentos resultantes de reproduções de receitas partindo de latão como matéria-prima, em vez de cobre puro. Na Figura 3.39, abaixo, tem-se a sobreposição dos espectros μ -FTIR (i) de cola de pergaminho, (ii) da mistura de verdigris neutro com cola de pergaminho (cinza), (iii) da amostra LIAM-Amo-2s e (iv) de um verde-garrafa espectralmente semelhante a esta amostra (fl. 96v do Ms. 446 de Alcobaça) e, na Figura 3.40, os (i) de cola de pergaminho, (ii) da mistura de verdigris neutro com cola de pergaminho (cinza), (iii) da amostra LSAC-Mel-5s e (iv) de um verde-garrafa espectralmente semelhante a esta amostra (fl. 94v do Ms. 34 de Santa Cruz).

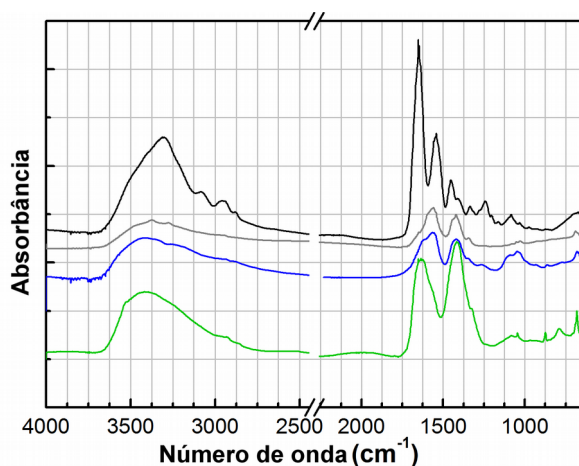


Figura 3.39: espectros μ -FTIR sobrepostos de cola de pergaminho (preto), da mistura de verdigris neutro com cola de pergaminho (cinza), amostra LIAM-Amo-2s (azul), e de um verde-garrafa espectralmente semelhante a essa amostra (fl. 96v do Ms. 446 de Alcobaça; verde).

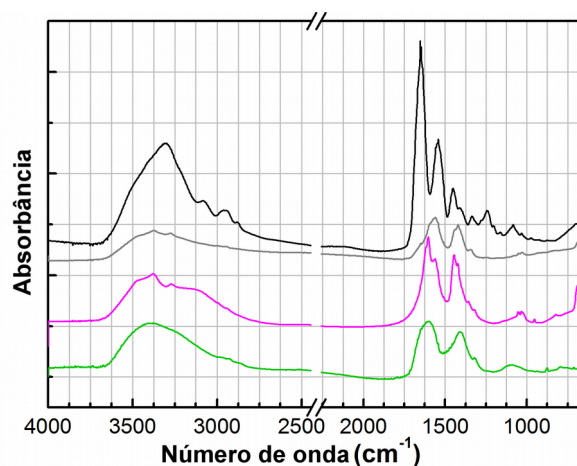


Figura 3.40: espectros μ -FTIR sobrepostos de cola de pergaminho (preto), de mistura de verdigris neutro com cola de pergaminho (cinza), da amostra LSAC-Mel-5s (azul), e de um verde-garrafa espectralmente semelhante a essa amostra (fl. 94v do Ms. 34 de Santa Cruz; verde).

Nota-se que há ligeiras variações nos espectros de verde-garrafa e que, apesar de estes corresponderem ao pigmento pintado sobre pergaminho e de os espectros a eles comparados serem de pigmentos puros (em pó), há elevado grau de coincidência, o que leva à conclusão de que a utilização de acetato neutro de cobre(II) monoidratado comercial moderno, *i.e.*, com elevado grau de pureza, talvez seja justamente o oposto do que parece ser necessário para uma reconstrução historicamente rigorosa desse pigmento – ou dessa *tinta*.

A comparação espectral de nossas amostras com as obtidas de manuscritos históricos não permite, por si só, identificar a exata composição do verde-garrafa nem determinar o processo então utilizado para sua produção, mas permite afirmar, desde logo, que esse processo ainda não foi satisfatoriamente esclarecido e que a incorporação de elementos adicionais como mel (como

ingrediente) e carvalho (como contêiner) e a substituição do cobre puro pelo latão são indispensáveis para qualquer investigação nessa direção.

3.2.2 Livros de horas de produção francesa (séculos XIV-XV)

Nos livros de horas pertencentes ao acervo do Palácio de Mafra anteriormente analisados no DCR/FCT/UNL, identificou-se por Raman principalmente a presença de malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), não tendo sido determinada sua origem (mineral ou sintética), e também de dois tipos de sulfato básico de cobre: posnjakita ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e brochantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)⁸⁸. No Ms. 22, a malaquita foi encontrada muitas vezes misturada com amarelo de chumbo e estanho e também com sulfato(s) básico(s) de cobre. Em fôlio da parte original do Ms. 23, os vestígios de pigmentação verde revelaram tratar-se de verde-garrafa, enquanto os fólios acrescidos no século XVII contêm verdes feitos com malaquita. No Ms. 24, novamente a malaquita misturada com azurita (fl. 17v, 27, 112, 153), sulfato(s) básico(s) de cobre (fls. 27, 75v, 116v), amarelo de chumbo e estanho (fls. 27, 116v) e/ou amarelo de ocre (fl. 17v). Foi observada, ainda, a presença de carbonato de cálcio como aditivo (ARAÚJO, 2012; MELO *et al.*, 2014, p. 441-442).

Esses mesmos resultados – obtidos também nas análises que identificaram os mesmos pigmentos, malaquita e sulfato(s) básico(s) de cobre, como os verdes de cobre em livros de horas integrantes do acervo da Biblioteca Nacional de Portugal (MELO *et al.*, 2015) – não encontram, porém, eco em nossos resultados, apresentados na Seção 3.1 (p. 76 e ss., acima). Nestes nenhum carbonato foi identificado, e apenas na amostra UICV-Amo/Alu-1d (**subgrupo IV-d**, p. 109, acima) cogitou-se a presença de um sulfato, mas, como visto, tratou-se apenas da presença do próprio alúmen ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) usado como ingrediente, que não reagiu preferencialmente com o cobre durante a síntese. Também no tocante aos sulfatos, portanto, não surge nenhuma correlação direta com as amostras sintetizadas.

3.2.3 Cartografia iluminada de Fernão Vaz Dourado (século XV)

O Atlas de Fernão Vaz Dourado foi analisado por ocasião de missão realizada pelo DCR/FCT/UNL no Arquivo Nacional da Torre do Tombo (ANTT). Dos fólios selecionados para estudo pormenorizado, oito apresentam alguma cor verde (fls. 2, 3, 4, 6, 7, 8, 12 e 14), que são de

⁸⁸ Os outros dois tipos de sulfato básico de cobre conhecidos, langita ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e antlerita ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$), que também possuem cor verde, não teriam sido identificados.

duas tonalidades. O mais claro foi empregado em todos os fólhos referidos, enquanto o mais escuro foi reservado às rosas dos ventos e está apenas nos fls. 2, 4, 6, 12 e 14. A observação por lupa binocular revela que se encontram razoavelmente estáveis, à exceção do verde-escuro aplicado nas rosas dos ventos. Este último tem aparência semelhante à do verde-garrafa e exibe os sinais da sua deterioração típica: está quebradiço e perdendo coesão e adesão ao pergaminho que lhe dá suporte. Parte desta pigmentação já foi inclusive perdida, como se pode ver abaixo (Figura 3.41, ampliada na Figura 3.42):

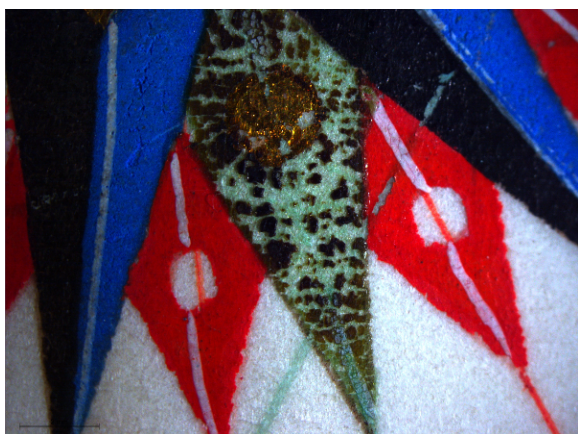


Figura 3.41: detalhe de pétala verde da rosa dos ventos do fl. 2 do Atlas de Fernão Vaz Dourado (foto: DCR/FCT/UNL).

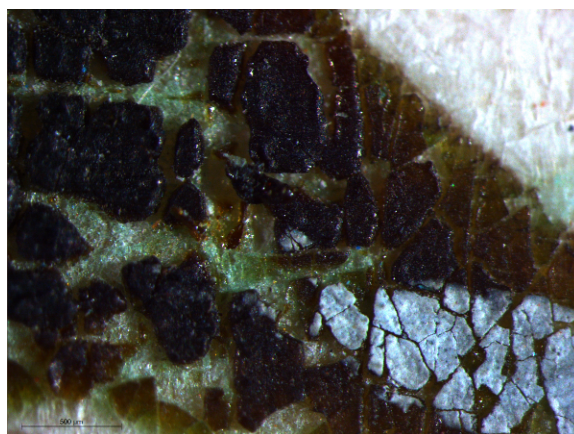


Figura 3.42: ampliação da Figura 3.41 (ao lado; detalhe de pétala verde da rosa dos ventos do fl. 2 do Atlas de Fernão Vaz Dourado) (foto: DCR/FCT/UNL).

A análise elementar realizada por μ -EDXRF, após excluídos os metais presentes no suporte, constatou tão somente a presença de cobre em todos os fólhos analisados contendo cor verde. Foi realizada subsequente análise molecular por μ -Raman também *in situ*, que identificou a maior parte dos verdes – os de tom mais claro – como malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), alguns deles caracterizados pela mistura com sulfato(s) de cobre. O verde-escuro das rosas dos ventos, que sofre a degradação mais severa, não retornou sinal no Raman, restando investigá-lo por μ -FTIR. Foram então retiradas amostras para exames adicionais *ex situ*, que confirmaram tratar-se do verde-garrafa, em que teria sido usada como ligante(s) – e possivelmente também como verniz(es) – a goma arábica (ligante polissacarídico de origem vegetal) e a cola de pergaminho (ligante proteico de origem animal). O(s) sulfato(s) de cobre não chegaram a ser identificados, mas isso não causa nenhum prejuízo nesta oportunidade, considerando-se o resultado acerca da única amostra que parecia ou poderia conter algum sulfato de cobre, que na verdade continha apenas sulfato de potássio (K_2SO_4) (**subgrupo IV-d**, p. 109, acima).

Em resumo, portanto, não observa-se correlação direta entre as amostras de pigmentos sintetizadas (Seção 3.1, p. 76 e ss., acima) e os resultados das análises do Atlas iluminado de Fernão Vaz Dourado.

3.2.4 Cartografia e iconografia luso-brasileiras (séculos XVII-XVIII)

O último conjunto de documentos possui, além dos itens caracterizados nas subseções a seguir, dois itens adicionais integrantes da mesma série de documentos que inicialmente eram previstos para serem igualmente caracterizados mas foram posteriormente afastados do escopo deste trabalho, por distintas e específicas razões que expõe-se a seguir.

No mapa “Demonstração da Barra do Rio de Janeiro e Planta da Lage” (AHU_CARTm_017,D.1053; CR15/013; de Manuel Vaz Pereira; datado de ~1645; peça intervencionada, porém sem registro localizado; miniatura na Figura 3.43, abaixo), ambos espectros μ -FTIR gerados do único ponto de interesse para esta tese apresentam significativo ruído, de forma que a análise desse mapa não foi realizada, dada a baixa utilidade.

O estudo do mapa “Planta da Baía de Paranaguá compreendendo as barras de Saporagui e de Ubupetuba das Ilhas do Mel (...) e a perspectiva da cidade de Paranaguá” (AHU_CARTm_023,D.1182; CR15/014; datado de 1653[?]; intervencionado em 1982; miniatura na Figura 3.44, abaixo), por sua vez, foi postergado em razão da numerosidade dos pontos analisados e decorrente complexidade, inclusive cogitando-se da constatação de uma repintura indevidamente não registrada ou, no mínimo, um erro na datação, sendo ambas hipóteses merecedoras de cuidadoso exame antes de eventual confirmação.



Figura 3.43: miniatura do mapa “Demonstração da Barra do Rio de Janeiro e Planta da Lage” (AHU_CARTm_017,D.1053; CR15/013).



Figura 3.44: miniatura do mapa “Planta da Baía de Paranaguá compreendendo as barras de Saporagui e de Ubupetuba das Ilhas do Mel (...) e a perspectiva da cidade de Paranaguá” (AHU_CARTm_023,D.1182; CR15/014).

CR15/008: “[...] Cajueiro [...]”



Figura 3.45: miniatura da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008).

O primeiro documento – e único item iconográfico – pertencente a este grupo consiste na gravura de ramos de cajueiro com caju, suas castanhas e um pássaro (AHU_ICONm_003_E,D.27; CR15/008; datada de ~1780; integra conjunto de 8 peças, todas representativas de frutos brasileiros; intervencionada em 1985; miniatura na Figura 3.45, acima).

A análise elementar realizada (μ -EDXRF) só aponta cobre (Cu) em um único ponto de cor verde, o ponto 1 (cf. mapa de análises na Figura III.3.1.1, p. 235, abaixo), de cor verde-escura e localizado em uma das folhas do cajueiro retratado. Mesmo assim, o pico de cobre sequer é dos mais intensos. Esse ponto possui presenças fortes de cálcio (Ca), ferro (Fe) e arsênio (As); mais fracas de potássio (K), zinco (Zn) e cobre (Cu); e apenas vestígios de enxofre (S). No papel, isoladamente, são encontrados arsênio, ferro, zinco, cálcio, potássio e algum cloro.

A princípio, o zinco identificado poderia talvez sugerir que o verde de cobre utilizado teria sido produzido a partir de latão. Contudo, tanto nos demais pontos verdes há zinco, como no próprio papel ele está também presente, o que impede qualquer conclusão nesse sentido.

Diversas bandas do espectro molecular (μ -FTIR) do ponto $\mu 1$ (Figura 3.46, abaixo) indicam o uso de goma arábica como ligante e sugerem a confirmação da presença de acetato(s) de cobre, ainda que não seja possível determinar sua(s) natureza(s) ou composição(ões): a região espectral acima dos 3000 cm^{-1} possui uma banda alta e larga com ápice em 3408 cm^{-1} (visto em 3400 cm^{-1} em IRUG, ICB00012, e em 3420 cm^{-1} em BRAMBILLA *et al.*, 2011); observa-se a distensão assimétrica CH_2 da goma arábica em 2931 cm^{-1} (observada em 2920 cm^{-1} e 2932 cm^{-1} naquelas referências); pico em 1620 cm^{-1} presumidamente relacionada com a distensão do grupo COO tanto da goma arábica (respectivamente em 1606 cm^{-1} e $1612/1635\text{ cm}^{-1}$ naquelas referências) quanto de acetato(s) de cobre (1602 cm^{-1} no espectro μ -FTIR (KBr) do pigmento CSAC-2s em pó, do **grupo I**, Figura 3.2, p. 78, acima); deformação CH_2 da goma arábica em 1415 (em 1410 e 1424

cm^{-1} naquelas referências) com provável ocultamento (ou intensificação) decorrente da deformação assimétrica CH_3 e da distensão simétrica do grupo COO de acetato(s) de cobre (em 1445 e 1421 cm^{-1} na Figura 3.2, respectivamente); banda em 1323 cm^{-1} que tanto encontra respaldo no espectro da fibra do papel (observada em 1318 cm^{-1} em espectro do papel isolado) quanto pode indicar a presença de oxalato(s), especialmente de cobre (vistos em 1320-1318 em nossas amostras do **grupo II**, p. 82 e ss., acima); flexão CH_2 (éster) da goma arábica em 1282 cm^{-1} (em 1282 e 1290 cm^{-1} nas referências); distensão COC do grupo éter (anel) da goma arábica em 1078 cm^{-1} (em 1070 e 1075 cm^{-1} nas referências); ombro em 1040 cm^{-1} pertencente ao papel (em 1033 cm^{-1} no espectro do papel isolado) e/ou aos acetato(s) de cobre (balanço CH_3 em 1052 e 1033 cm^{-1} na Figura 3.2); e pico em 699 cm^{-1} relativo à deformação OCO de acetato(s) de cobre (em 692 cm^{-1} na Figura 3.2).

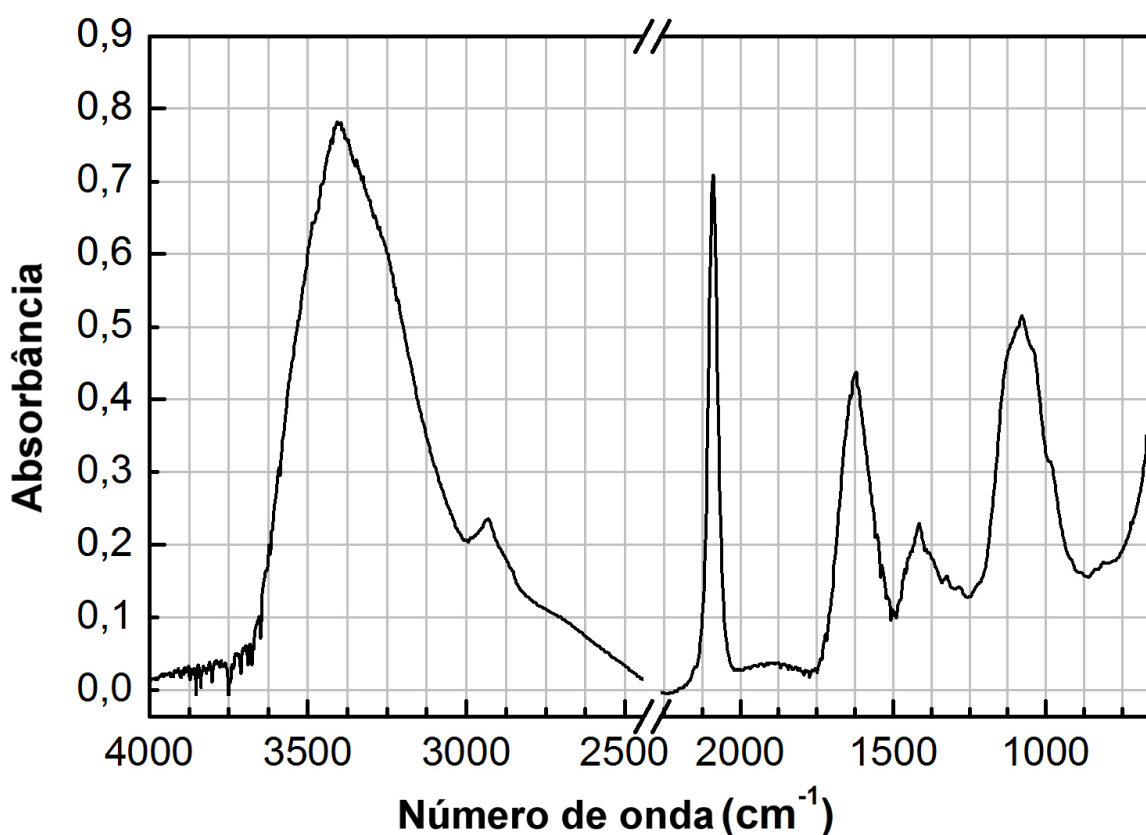


Figura 3.46: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde-escuro $\mu 1$ da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008), indicando a presença de goma arábica, acetato(s) indeterminado(s) de cobre, e azul da Prússia.

Não restam dúvidas sobre a pertinência das receitas cujos produtos compuseram o **grupo I**. Mas parece não haver – ou, pelo menos, não está evidente – nenhum indício da utilização original dos compostos alternativos ou colaterais ao(s) acetato(s) de cobre vistos nos **grupos II, III e IV**

das amostras por nós sintetizadas (Seção 3.1, p. 76 e ss., acima). Existe, porém, alguma chance, infelizmente não esclarecida, de presença um sulfato ou, ainda menos provável, tratar-se de uma banda de proteína colapsada.⁸⁹

É possível, em todo caso, identificar a presença de azul da Prússia, um ferrocianeto de ferro(III) ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, em que $14 \leq x \leq 16$). Foi descoberto em Berlim entre 1704 e 1707 (provavelmente em 1706) e utilizado artisticamente desde o início do século XVIII. Com efeito, o ferro identificado por μ -EDXRF tem sua presença explicada de forma inequívoca pelo μ -FTIR: não só o espectro do ponto $\mu 1$ (Figura 3.46, acima) como os de todos os outros pontos verdes analisados contêm, entre 2089 e 2091 cm^{-1} , a banda característica desse pigmento (KRAFT, 2008; BARTOLL, 2008). Foi usado de forma combinada para produzir o matiz específico desejado.

CR15/009: “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco [...]”



Figura 3.47: miniatura do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009).

Passando à cartografia, o primeiro dos mapas do AHU analisados é a “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929; CR15/009; datado de 1763; integra conjunto denominado “Mapas de vários regimentos da Capitania de Pernambuco”; intervencionado em 1988; miniatura na Figura 3.47, acima). Todos os pontos verdes analisados por μ -EDXRF possuem forte presença de cobre (Cu) e, vestigialmente, cálcio (Ca), ferro (Fe), cloro (Cl) e arsênio (As) – havendo cálcio, arsênio e ferro no papel.

Seus espectros por μ -FTIR apontam para acetato(s) básico(s) – e eventualmente também neutro – e cloreto(s) básico(s) de cobre como pigmentos e, novamente, para a goma arábica como ligante. Não há indício do uso de azul da Prússia, visto na gravura CR15/008 (“Cajueiro”), acima. Considerando como representativo o espectro do ponto $\mu 1$ (Figura 3.48, abaixo; cf. mapa de análises na Figura III.3.1.2, p. 236, abaixo), a região acima dos 3000 cm^{-1} , com picos fortes em

⁸⁹ Cabe registrar, curiosamente, a similaridade geral deste espectro com o de um aluminato precipitado com alumínio e NaOH a pH 7 nas experiências desenvolvidas por Tatiana Mendes Vitorino em sua investigação de doutoramento em curso no DCR/FCT/UNL.

3446 e 3359 (este último seguido de uma “rampa” descendente em intensidade formada por picos em 3354, 3339, 3333, 3323 e 3319) cm^{-1} , tem marcante correspondência com o espectro de acetato(s) básico(s) e cloreto(s) básico(s) de cobre não-determinados de Salvadó *et al.* (2013, p. 50, Fig. 1b, primeira linha), que tem picos fortes em 3447 e 3358 (e 3347) cm^{-1} e com nossa amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada1, cujos picos nesse trecho estão em 3442 e 3359 (e 3341) cm^{-1} (Figura 3.11, p. 93, acima).⁹⁰ O pico médio em 2918 cm^{-1} é atribuído à distensão assimétrica CH_2 da goma arábica (observada em 2920 cm^{-1} em IRUG, ICB00012; e em 2932 cm^{-1} em BRAMBILLA *et al.*, 2011), mas as bandas próximas, em 2954 e 2851 cm^{-1} , não puderam ser atribuídas nesta altura. O pico em 1587 cm^{-1} corresponde àquele visto no espectro do acetato básico de cobre 1:1:5 de Salvadó *et al.* (2013, p. 50, Fig. 1a, primeira linha). O ombro à sua esquerda, com ápice em 1616 cm^{-1} , decorre das distensões COO da goma arábica e do(s) acetato(s) de cobre. A banda média em 1428 cm^{-1} pode ter relação com a deformação CH_2 da goma arábica (em 1410 e 1424 cm^{-1} respectivamente em IRUG, ICB00012, e BRAMBILLA *et al.*, 2011), mas provavelmente coincide com o pico forte em 1421 cm^{-1} no espectro de acetato básico de cobre de Salvadó *et al.* (2013) citado logo acima. O pico médio próximo em 1375 cm^{-1} deve-se à deformação CH_3 da goma arábica (1385 cm^{-1} em BRAMBILLA *et al.*, 2011) e provavelmente também à mesma vibração na estrutura do(s) acetato(s) de cobre, especialmente no caso do acetato neutro (1354 cm^{-1} em nossa amostra CSAC-2s, Figura 3.2, p. 78, acima, e também na de Salvadó *et al.*, 2013, p. 50, Fig. 1a, terceira linha), ao passo que o pico seguinte, em 1338 cm^{-1} , pode estar relacionado a essa vibração no caso de acetato(s) básico(s) de cobre (1342 e/ou 1346 cm^{-1} , nos dois tipos analisados por Salvadó *et al.*, 2013, p. 50, Fig. 1a, primeira e segunda linhas: acetatos básicos 1:1:5 e 1:3:2). O pico médio em 1317 cm^{-1} tanto reflete a celulose do suporte como indica a presença de oxalato(s) (possivelmente, mas não necessariamente, oxalatos de cobre; estes foram observados em 1320-1318 cm^{-1} em nossas amostras do **grupo II**, p. 82 e ss., acima). Os picos em 1162, 1112, 1061, 1036 e 993 cm^{-1} decorrem da goma arábica (distensão CC em 1143, distensão COC em 1075, distensão CC em 1037 e balanço CH_3 em 979 cm^{-1} em BRAMBILLA *et al.*, 2011) e do(s) acetato(s) de cobre (balanço CH_3 , em 1052 e 1033 cm^{-1} em nossa amostra CSAC-2s de acetato neutro, Figura 3.2; ou 1053 e 1027 na amostra V-v-s de acetato básico de San Andrés *et al.*, 2012a; ou 1045 e

⁹⁰ Há também algumas semelhanças com o espectro da amostra V-o-s de San Andrés *et al.* (2012a, p. 253), produzida de acordo com a receita § 10 do Ms. Bruxelas (cobre, urina e sal amoníaco; MERRIFIELD, 1849, p. 806), caracterizada de forma não conclusiva – por DRX houve coincidências parciais com padrões de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), compostos amoníacos ($\text{NH}_4\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$ e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$) e até um óxido de enxofre e fósforo ($\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$), sem menção dos autores a nenhum tipo de acetato – mas com predominância de atacamita. Especialmente o pico de distensão OH mais intenso daquele espectro (3316 cm^{-1}) coincide aqui com o último dos picos do “declive” de distensão OH (3319 cm^{-1}).

1027 na amostra de acetato básico 1:1:5 ou 1047 e 1024 na de acetato básico 1:3:2 de Salvadó *et al.*, 2013, p. 50) e, ainda, do papel. O último desses cinco picos (993 cm^{-1}) e os que lhe seguem ($954, 924, 899, 864, 848$ e 829 cm^{-1}) se relacionam com acetatos básicos e cloretos básicos de cobre: os acetatos básicos 1:1:5 e 1:3:2 de Salvadó *et al.* (2013, p. 50) têm, respectivamente, bandas em 920 e 856 cm^{-1} e em $949, 872$ e 800 cm^{-1} , enquanto a atacamita (provável isomorfo; $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) é responsável por picos de deformação⁹¹ CuOH (em $987, 950, 915, 896, 848$ e 820 cm^{-1} em nossa amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1, Figura 3.11, p. 93, acima).

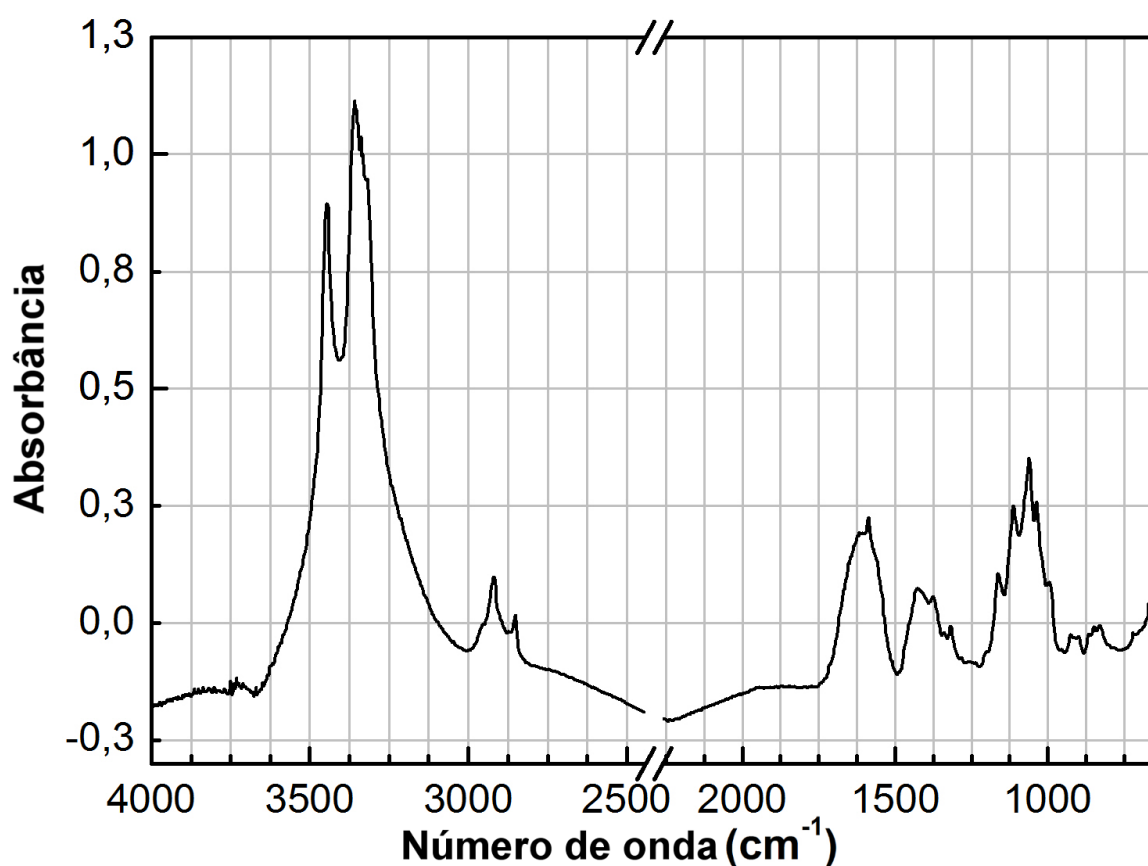


Figura 3.48: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 1$ do mapa CR15/009 (“Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]”), indicando a presença de goma arábica, acetatos neutro e básico(s) e cloreto(s) básico(s) indeterminado(s) de cobre.

A amostra por nós produzida que mais se aproxima é uma das amostras únicas, a amostra CSAC-CPerg/Cal-30d (**subgrupo IV-a**, p. 103, acima), que infelizmente não pôde ser completamente caracterizada e que deriva de uma alteração experimental e não-verossímil de outras receitas, ao incorporar cola de pergaminho como aditivo. Não obstante, a relação com

⁹¹ A explicação-fundamentação mais completa acerca dessa atribuição parece ser a de Liu *et al.* (2011).

acetatos diversos de cobre, assim entendida a presença de acetato(s) básico(s) adicionalmente à do acetato neutro, bem como com cloreto(s) de cobre sugere a relação com os **grupos I** (p. 77 e ss., acima) e **III** (p. 91 e ss., acima) vistos na Seção 3.1. O(s) oxalato(s) não foi(ram) completamente identificado(s), de modo que não há como afirmar qual(is) seria(m) nem se decorreria(m) do processo de produção do pigmento, como sugerido na análise do **grupo II** (p. 82 e ss., acima), ou se seria(m) fruto de processos de degradação, em acordo com a literatura estabelecida sobre o tema (lá extensamente referida).

CR15/010: “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]”

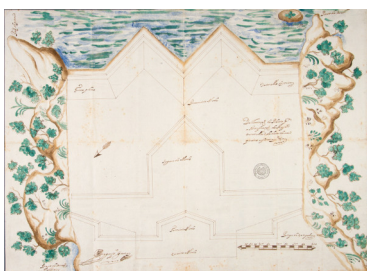


Figura 3.49: miniatura do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010).

O mapa intitulado “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058; CR15/010; de Gregório Gomes; datado de ~1698; intervencionado em 1996; miniatura na Figura 3.49, acima) apresenta um padrão analítico elementar curioso. Os pontos verdes analisados em áreas de árvores ou arbustos (1 a 4 e 11 a 15; cf. mapa de análises na Figura III.3.1.3, p. 237, abaixo) todos têm pico forte de μ -EDXRF para cobre (Cu) e vestigial para cálcio (Ca) e ferro (Fe), enquanto os pontos de áreas de mar (5 a 10) têm adicionalmente arsênio (As) e potássio (K). Isto pode indicar associação a um aditivo ou pigmento baseado em arsênio (eventualmente auripigmento, também chamado ouro-pigmento, um sulfeto de arsênio de fórmula As_2S_3) para matizar o verde-mar, o que seria confirmado por pico em torno de 792 cm^{-1} no espectro μ -FTIR (PAIUK *et al.*, 2012). Outra possibilidade seria termos um verde de Scheele (CuHAsO_3), cujo pico mais forte no infravermelho médio está em torno de 1109 cm^{-1} (FREITAS, 2006, p. 100), mas, como ele não existia antes de 1775 e estima-se que o documento date de 1698, a confirmação dessa segunda hipótese implicaria a constatação ou de um erro de datação do documento ou da ocorrência de uma repintura posterior. Os pontos verdes na área de representação do mar analisados por μ -FTIR são $\mu 4$, $\mu 8$ e $\mu 9$: nenhum deles possui pico reconhecível em 1109 cm^{-1} (que, porém, poderiam eventualmente estar ocultos sob picos fortes de bases largas próximos), mas todos três possuem pico fraco em $796\text{-}795\text{ cm}^{-1}$. Isto, contudo, infelizmente não permite confirmar a presença

de auripigmento, na medida em que os espectros de pontos de outras partes do mapa possuem banda nessa faixa (793-797 cm^{-1}). São, portanto, duas hipóteses a serem confirmadas.

Além disso, o μ -FTIR revela uma banda inusitada em 2173-2177 cm^{-1} nos pontos $\mu 2$, $\mu 3$, $\mu 6$, $\mu 8$ e $\mu 12$, que não parece ser acompanhada sistemática e exclusivamente por nenhuma outra e sobre a qual não se conseguiu obter nenhuma provável atribuição, apesar de extensa investigação a respeito.

No espectro μ -FTIR do ponto $\mu 1$, a título representativo, observa-se novamente bandas relativas à goma arábica, ao acetato neutro e a acetato(s) básico(s) de cobre (Figura 3.50, abaixo): os picos acima de 3000 cm^{-1} têm ápice em 3383 cm^{-1} , mas muitos picos agudos ao redor (*e.g.*, 3436, 3338, 3321, 3281, 3246, dentre outros), caracterizando ruído, infelizmente, ainda que restrito a essa região do espectro; distensão assimétrica CH_2 da goma arábica em 2927 cm^{-1} e pico fraco não identificado em 2856 cm^{-1} ; pico forte em 1612 cm^{-1} e adjacentes de intensidade ligeiramente menor em 1652 e 1561 cm^{-1} oriundos tanto da goma arábica quanto de acetatos neutro e básico(s) de cobre; deformação CH_2 da goma arábica em 1409 cm^{-1} ; ombro em 1319 cm^{-1} correspondente à celulose e/ou a oxalato(s), especialmente de cobre (ver nossas amostras do **grupo II**, p. 82 e ss., acima) e/ou ferro (D'ANTONIO *et al.*, 2009); picos da goma arábica e do papel em 1150 a 1075 cm^{-1} ; balanço CH_3 de acetato(s) de cobre em 1049 e 1029 cm^{-1} ; banda não identificada em 795 cm^{-1} ; e pico médio em 669 cm^{-1} , visto (em 668 cm^{-1}) em nossa amostra CIAV-Sal-3d (**subgrupo IV-b**, Figura 3.23, p. 108, acima) e lá relativo à deformação OCO de acetato(s) de cobre indeterminado(s) – aquela amostra não teve sua composição identificada por completo, mas cogitou-se conter um acetato básico de cobre com proporção distinta das vistas nos autores referidos acima (1:1:5 ou 1:3:2), hipótese que aqui surge novamente, portanto. A banda em 795 cm^{-1} (já mencionada logo acima, quando cogitada a possibilidade de auripigmento) e outras na zona final do espectro prometem informações úteis a merecer estudo com radiação síncrotron, a ser desenvolvido em outra oportunidade.

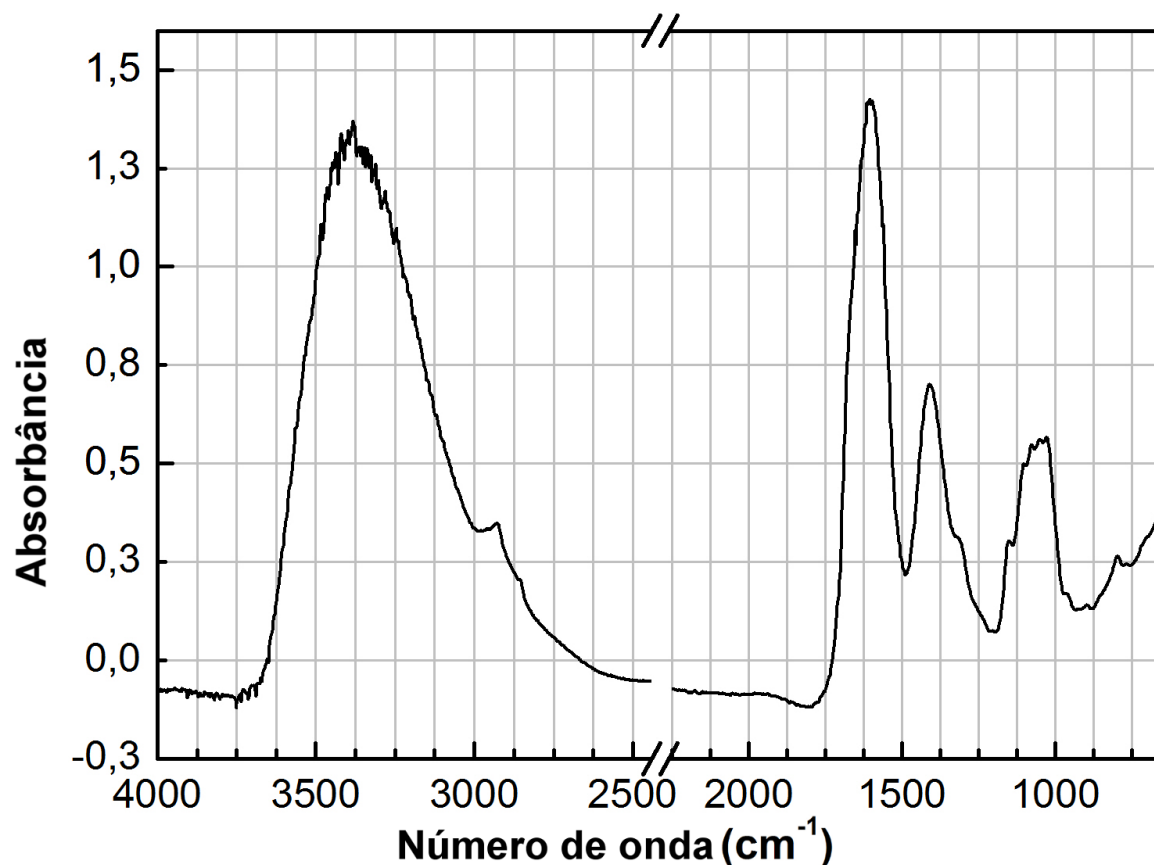


Figura 3.50: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa CR15/010 (“Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]”), indicando a presença de goma arábica, acetatos neutro e básico(s) de cobre e, possivelmente, oxalato(s) de cobre e/ou ferro.

Outros espectros do mesmo mapa apresentam bandas em 914-910, 856-852, 797-795 cm^{-1} e eventualmente, quando a banda em torno de 1100 cm^{-1} tem base menos larga, são vistas outras em 987, 952 e 948 cm^{-1} (valores do espectro do ponto μ 2, *e.g.*). Essas bandas – que lembram os padrões dos acetatos básicos de cobre 1:1:5 e 1:3:2 mas com eles não coincidem – parecem reforçar a hipótese de um acetato básico de cobre diverso. Aquelas três primeiras encontram correspondência com os espectros de amostras de acetatos básicos produzidas por Scott *et al.* (2001b, cujos espectros por infravermelho foram disponibilizados na plataforma IRUG) e descritas pelos autores como contendo acetatos 2:1:5 e/ou 1:4:3 em função de resultados de DRX e outras técnicas: as (amostras derivadas das) experiências A-1, 4-1, 5-1, 6-1, 6-2 e H-yt (IRUG, IMP00407; IMP00451; IMP00385; IMP00447; IMP00406; IMP00469, respectivamente).⁹²

⁹² Os autores observam que a análise por FTIR fornece informações limitadas para diferenciar esses diversos sais, especialmente porque a faixa do espectro mais útil para distingui-los (50-600 cm^{-1}) raramente é alcançada pelos equipamentos disponíveis, muitas vezes não passam de 650 cm^{-1} ; e, por essa razão, DRX seria preferível como ferramenta de análise molecular (SCOTT *et al.*, 2001b, p. 78). O equipamento aqui disponível, porém, infelizmente exige efetiva *amostra* (não *microamostra*), cuja retirada (múltiplas vezes)

Ficam delineadas, portanto, relações de relevância dos **grupos I, II e IV-b** (Seção 3.1, p. 76 e ss., acima).

CR15/011: “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]”

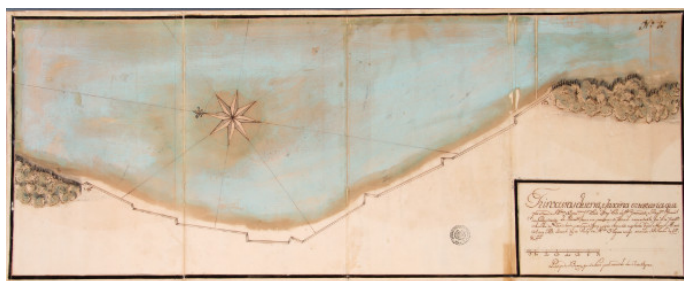


Figura 3.51: miniatura do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011).

Nos pontos verdes analisados no mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924; CR15/011; datado de 1762; integra o conjunto denominado “Coleção de onze plantas e quatro mapas estatísticos referentes a fortificações feitas na costa da Capitania de Pernambuco”; intervencionado em 1987; miniatura na Figura 3.51, acima), há presença sempre forte de cobre (Cu), fraca (ou vestigial) de cálcio (Ca) e arsênio (As), e sempre vestigial de ferro (Fe) e potássio (K) – pontos de análise do papel isoladamente contêm arsênio, cálcio, ferro e vestígios de potássio, níquel e cloro (cf. mapa de análises na Figura III.3.1.4, p. 237, abaixo).

Nota-se, porém, que os pontos verde-azulados 1 a 6, pertencentes à zona aquática, têm pico de cálcio fraco no espectro de μ -EDXRF, mas não vestigial, e sempre acompanhado de arsênio também fraco, nunca vestigial, ao passo que os demais pontos verdes (14 a 16 e 23 a 25), todos de áreas de vegetação, possuem cálcio vestigial (o arsênio é fraco nos primeiros três e vestigial nos três últimos). Observa-se, portanto, novamente uma diferença de natureza elementar entre diferentes áreas verdes – mas uma diferença que não coincide com aquela vista no mapa CR15/010, acima. Uma provável explicação é o uso adicional de calcita nessa área. Trata-se de carbonato de cálcio (CaCO_3), composto de coloração branca usado frequentemente como extensor, cuja presença pode ser deduzida por seu pico mais intenso, observado em $1397\text{--}1398\text{ cm}^{-1}$ nos espectros dos cinco pontos analisados por μ -FTIR na região do mar (pontos $\mu 1\text{--}\mu 3$ e $\mu 6\text{--}\mu 7$) – encontrado em 1396 cm^{-1} em RRUFF, R050128-1; mas em 1432 cm^{-1} em SAGIN *et al.*, 2012 –, ainda que os outros dois

poderia de fato causar danos visíveis aos documentos analisados.

picos característicos (de menores intensidades; vistos em 872/878 e 712 cm^{-1} naquelas referências) não estejam aqui visíveis.

O espectro (μ -FTIR) do ponto ilustrativo $\mu 7$ (Figura 3.52, abaixo) exhibe muitas bandas, todas felizmente bastante nítidas, mas em uma combinação complexa e possivelmente inusitada: 3571, 3411, 2926, 1642, 1586 (acetato básico de cobre 1:1:5?), 1560, 1441, 1398, 1358, 1322, 1306, 1261, 1234, 1125, 1084, 1060 (papel), 970, 918 (também encontrada, com maior intensidade, em algumas amostras no **grupo III**, p. 91 e ss., acima), 860, 797, 741, 709, 669 cm^{-1} (deformação OCO de acetato(s) básico(s) de cobre, em 668 cm^{-1} na amostra CIAV-Sal-3d do **subgrupo IV-b**, Figura 3.23, p. 108, acima; e também no item CR15/010 desta mesma seção, Figura 3.50, p. 135, logo acima). Algumas bandas parecem coincidir com a cola de pergaminho, mas tampouco estão presentes todas as bandas características desse ligante.

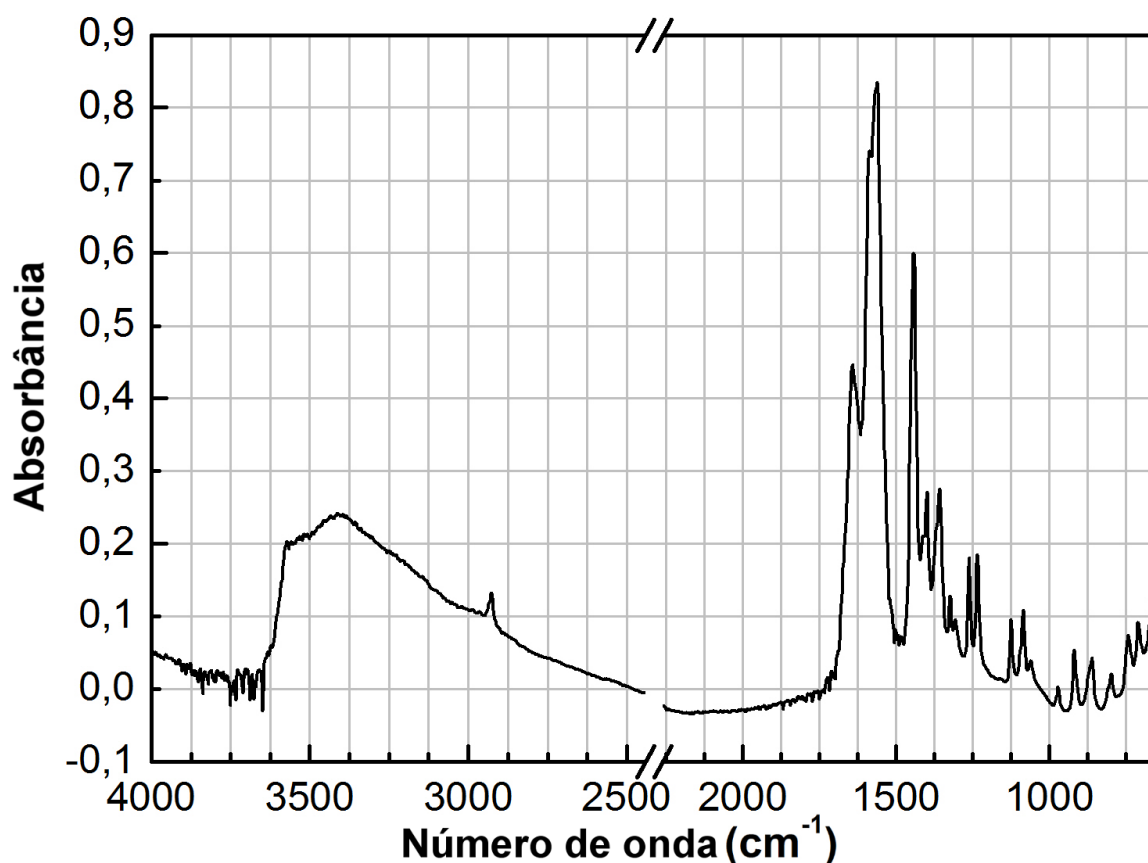


Figura 3.52: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 7$ do mapa CR15/011 (“Trinxeiras de terra, e faxina eztaçaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]).

Com bandas tão bem resolvidas, trata-se de um espectro único e interessante, a merecer detido exame em sincrotrão (μ -DRX), dado que deve corresponder a um composto com uma estrutura hiperordenada, que infelizmente não foi possível elucidar.

CR15/012: “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]”



Figura 3.53: miniatura do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012).

Na “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905; CR15/012; datado de ~1757; intervencionado em 1989; miniatura na Figura 3.53, acima), um dos espectros μ -FTIR se destaca dos demais (Figura 3.54, abaixo), em razão de bandas em 1362, 1319 e 820 cm^{-1} indicando presença considerável de oxalato (presumidamente) de cobre(II) di-hidratado ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em acordo com a análise relativa às amostras do **grupo II** e a literatura ali citada (p. 82 e ss., acima). Trata-se do ponto $\mu 1$, localizado no mar (cf. mapa de análises na Figura III.3.1.5, p. 238, abaixo), mais especificamente em uma pequena região de corais, na qual se observa a utilização de pontilhamento como técnica pictórica.

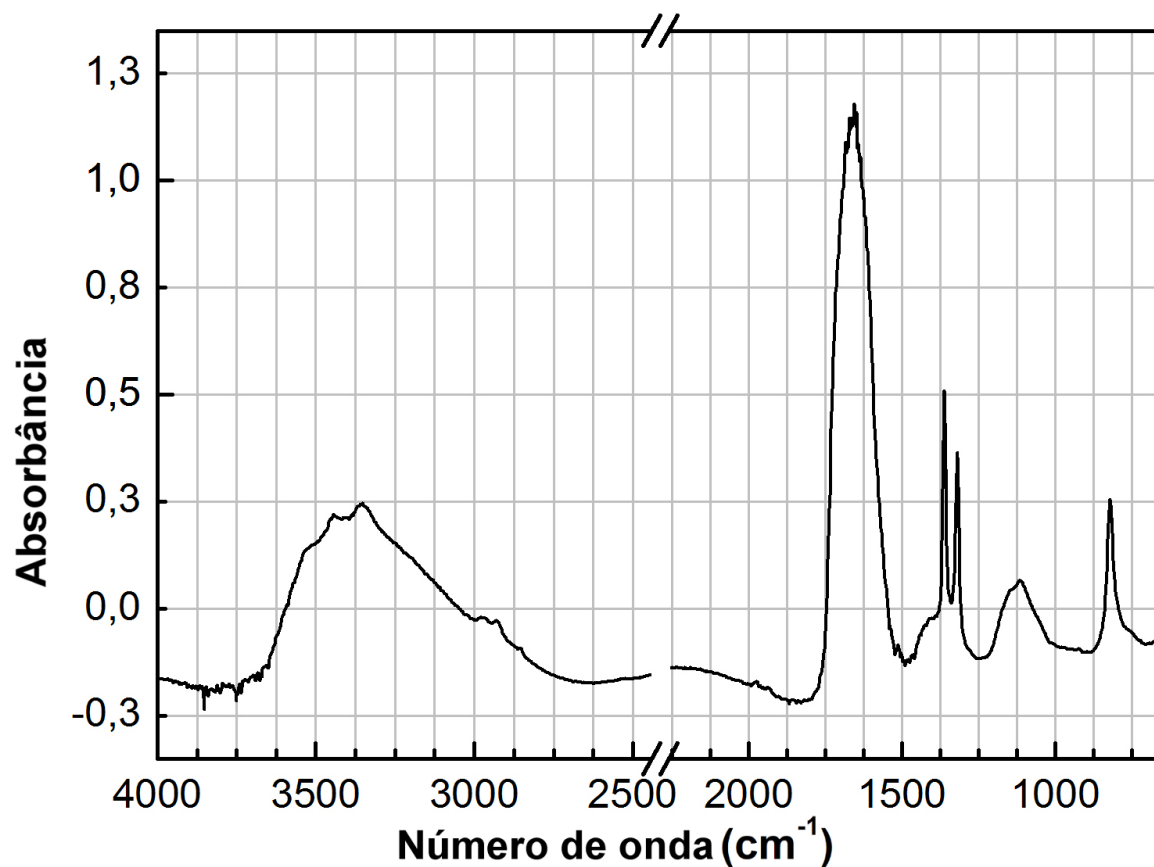


Figura 3.54: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 1$ do mapa CR15/012 (“Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]”).

Em outros pontos, como $\mu 13$ (Figura 3.55, abaixo) ou $\mu 11$ (Figura III.3.3.24, p. 246, abaixo), ambos pertencentes à área de morros/vegetação do mapa, as bandas do oxalato de cobre são de intensidade zero ou vestigial, mas sobressai o uso de azul da Prússia, com variadas intensidades, a julgar pelas bandas em $\sim 2087\text{ cm}^{-1}$:

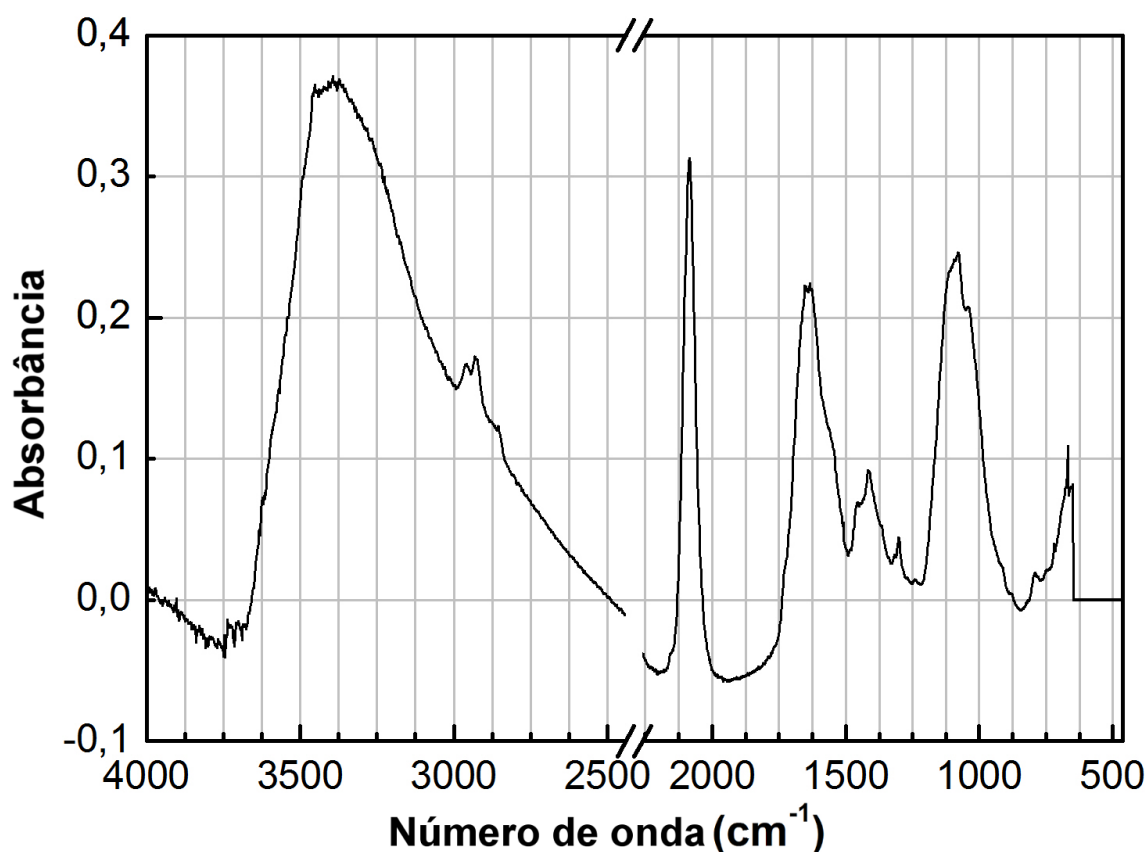


Figura 3.55: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 13 do mapa CR15/012 (“Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]”).

A possível ou provável presença de oxalato(s) de cobre, aqui novamente, parece reforçar a relevância da descoberta dessas substâncias como integrantes da composição original de pigmentos verdes de cobre (cf. **grupo II**, p. 82 e ss., acima) e a necessidade de aprofundamento dos estudos nessa direção; que se soma à permanente pertinência do **grupo I** (p. 77 e ss., acima) e a interessante relação com o **subgrupo IV-b** (p. 107 e ss., acima).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho realizado e acima exposto – mais modesto do que o inicialmente pretendido, como não raro ocorre nas empreitadas acadêmicas – permite avançar algumas investigações, com descobertas de graus variados de confirmação/confiabilidade, dentre os quais se incluem alguns achados de pesquisa:

1. A compilação de receitas de pigmentos verdes de cobre mapeadas, além de ter sido a base para a síntese de tantas amostras e dos benefícios decorrentes de suas análises, constitui um proveito em si mesma e deverá contribuir para novos estudos e os decorrentes avanços no tema por quaisquer investigadores interessados.
2. A maioria das receitas reproduzidas gerou apenas, ou predominantemente, acetato (neutro) de cobre (monoidratado) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (cf. **grupo I**, p. 77 e ss., acima). Isso conduz a duas observações pertinentes:
 - 2.1. As próprias receitas dão a entender que a obtenção do acetato *neutro* de cobre era algo *melhor* (mais desejável) e mais *difícil* que a de acetatos *básicos* de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_x \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo $x \geq 1$, $y \geq 1$ e $n \geq 0$), havendo inclusive receitas ou partes de receitas dedicadas justamente à dissolução e recristalização do verdigris em vinagre com vista à conversão dos acetatos de cobre básicos em neutros. Nosso estudo, porém, gerou muito mais facilmente amostras com a versão neutra do composto que com versões básicas. Isto parece induzir a constatação de que o maior desafio no estudo de receitas artísticas antigas pode estar em conjugar o rigor científico moderno com justamente a falta de rigor científico (inclusive linguístico, de nomenclaturas) que caracterizava o ofício artístico medieval e pré-medieval. De fato, a riqueza da composição química de um vinagre artesanal medieval não permite, por exemplo, que traduzamos simploriamente “vinagre” por “solução de ácido acético”.
 - 2.2. Tanto receitas contendo somente cobre e vinagre como receitas contendo adicionalmente outros ingredientes resultaram na síntese de amostras incluídas nesse grupo, contrariando o que inicialmente se supôs quanto a receitas com cloreto de sódio (NaCl) tenderem a gerar cloretos de cobre, ou quanto ao presumível efeito corrosivo do ácido fórmico (CH_2O_2) liberado adicionalmente pelo carvalho ou presente em vinagres artesanais, dentre outras premissas que agora se mostram infirmadas, em vez de confirmadas. A qualidade dos espectros obtidos ajuda a reforçá-lo, confirmando que diferenças inicialmente cogitadas como relevantes podem efetivamente não sê-lo. Uma

investigação dedicada nessa direção, que exige o recurso a técnicas analíticas adicionais e desviaria o foco do objetivo estabelecido aqui, é um dos desdobramentos possíveis deste trabalho.

3. Todas as nossas amostras de pigmentos do **grupo II** (p. 82 e ss., acima) exibem um ou mais oxalatos em suas composições originais. Isto de forma alguma invalida as pesquisas que identificam oxalatos como produtos de processos de degradação, obviamente e como já dito, mas impede futuros estudos de ignorarem a possibilidade de esses compostos fazerem parte da composição original do pigmento utilizado e as eventuais consequências dessa possibilidade.
4. Uma única amostra desse **grupo II**, LSAC-Mel-5s (**subgrupo II-c**, p. 86 e ss., acima), continha adicionalmente acetato de zinco, provavelmente di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), identificado por μ -FTIR e infelizmente não confirmado – ou simplesmente reanalisado – posteriormente por DRX, em razão da insuficiência da amostra para tanto. Não obstante, trata-se de um indício da conveniência de estudos relacionados com os verdes de cobre em geral na específica direção da utilização do latão como matéria-prima, em razão dos efeitos da eventual presença do zinco nos pigmentos e tintas deles decorrentes, que não só não possui o elevado potencial de oxidação do cobre como parece ter o efeito diametralmente oposto (cf. p. 64, acima).
5. Apesar de não ser efetivamente novidade, as amostras do **grupo III** (p. 91 e ss., acima) são interessantes em razão da produção original de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) e de nantoquita (CuCl). Com relação a esta última, porém, o que é realmente interessante é o fato de já ter sido encontrada em áreas associadas com o mel na execução da mesma receita (cf. p. 97, acima), mas aqui ter sido identificada inclusive na amostra que resultou de uma variação dessa receita, na qual foi usada cola de pergaminho em vez de mel, sugerindo que a equivalência dos efeitos do mel e da cola de pergaminho pode ser devida simplesmente ao alto potencial higroscópico – característica *física* – comum a ambos, não a alguma reatividade *química* das duas substâncias, que têm composições tão diversas.
6. Dentre as amostras desse **grupo III**, a única amostra desviante, V/UIAV-Amo-1h (**subgrupo III-b**, p. 98 e ss, acima), que resulta de uma receita mais complexa que as demais (incorporando sal amoníaco, por exemplo, e havendo inclusive uma receita distinta dedicada apenas à preparação de outro de seus ingredientes, a “liga de cobre queimado” ou *calcucecumenon*), teve em sua composição original a substância mais inusitada das encontradas neste estudo: a amineíta ($\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$). O verbo “teve” é aqui usado com

propriedade no passado porque é reconhecidamente instável quando sujeita a exposição atmosférica, característica comprovada quando da análise dessa nossa amostra por DRX em uma fase posterior da pesquisa.

7. O **grupo IV** (p. 103 e ss., acima) é caracterizado por amostras “únicas” (ao menos no sentido de “inagrupáveis” com quaisquer outras):

7.1. A primeira, CSAC-CPerg/Cal-30d (**subgrupo IV-a**, p. 103 e ss., acima), contém, excepcionalmente neste estudo, o que outros estudos obtiveram como regra: cloretos básicos de cobre acompanhados de *acetatos básicos* de cobre.

7.2. A segunda, CIAV-Sal-3d (**subgrupo IV-b**, p. 107 e ss., acima), por sua vez, gerou resultados analíticos discrepantes e, portanto, inconclusivos, prejudicando sua utilidade comparativa, mas esses resultados, considerados isoladamente, também não parecem ter relevância investigativa.

7.3. A terceira, LIAM-Amo-2s (**subgrupo IV-c**, p. 108 e ss., acima), deriva de uma receita também complexa (como a outra contendo latão, LSAC-Mel-5s, mencionada no item 4, acima), especialmente em razão do simultâneo emprego de cobre e zinco, somado à presença de sal amoníaco, e cuja análise não foi satisfatoriamente realizada, na medida em que seu espectro μ -FTIR não permite interpretação unívoca e que não foi possível complementá-lo por Raman e/ou DRX em razão da quantidade insuficiente de pigmento disponível. Considerando que é possível inclusive cogitar de cloretos básicos de zinco e/ou mistos (de zinco e cobre), a inconclusividade desta amostra surge como mais um reforço para a importância de estudos relacionados com a síntese de pigmentos verdes de cobre com uso de latão, isto é, dos pigmentos verdes *de cobre e zinco*.

7.4. A quarta, UICV-Amo/Alu-1d (“flor de cobre”, **subgrupo IV-d**, p. 109 e ss., acima), que reage o mencionado *calcucesumenon* com cloreto de amônio (NH_4Cl) e alúmen ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), além de vinagre caseiro, ao contrário do que se esperava, não parece ter gerado produtos de interesse para a investigação, carecendo portanto de repetições e aprofundamentos futuros para que sua eventual relevância seja determinada.

8. Com relação ao verde-garrafa:

8.1. Ao contrário do que se afirmava, nossos resultados parecem indicar que a presença de zinco em verdes-garrafa encontrados em diversos manuscritos pode efetivamente influenciar quimicamente e porventura – ou *portanto* – também esteticamente as

características dessa tinta. Isto, porém, precisa ser melhor investigado.

- 8.2. Mas, ainda com relação ao verde-garrafa, há uma informação já obtida, com precisão aceitável, acerca do(s) seu(s) processo(s) de produção. Como observado acima (cf. p. 88 e 119), todos os espectros de amostras históricas de verde-garrafa exibem o mesmo alargamento e deslocamento da base das bandas de balanço (*rocking*) CH_3 do acetato neutro de cobre (II) esperado em ~ 1050 e $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ (aqui em ~ 1080 e ~ 1040 , respectivamente) que se observa nos espectros de *determinadas amostras* do nosso **grupo II**, que, como as demais desse grupo, são caracterizadas pela presença de acetato neutro de cobre (II) e de oxalato(s), mas *que são as únicas que reúnem três condições*: decorrem de processos que (1) usam *contêiner de carvalho*, (2) *mel* e (3) *nenhum sal*. Isto permite afirmarmos que esses três elementos podem não ser *suficientes*, mas são definitivamente *necessários* em qualquer tentativa de reprodução do processo histórico de produção do verde-garrafa.
- 8.3. Em suma, como dito à p. 124, acima, a comparação espectral de nossas amostras com as obtidas de manuscritos históricos não permite, por si só, identificar a exata composição do verde-garrafa nem determinar o processo então utilizado para sua produção, mas permite afirmar, desde logo, que esse processo ainda não foi satisfatoriamente esclarecido e que a incorporação de elementos adicionais como mel (como ingrediente) e carvalho (como contêiner) e a substituição do cobre puro pelo latão são indispensáveis para qualquer investigação nessa direção.
9. Com relação à iconografia e cartografia luso-brasileira examinadas, a conexão com diversos dos pigmentos sintetizados, em particular com a hipótese da presença de oxalato(s) na composição original (ver **grupo II**, p. 82 e ss., acima) e com a amostra única CIAV-Sal-3s (**subgrupo IV-b**, p. 107 e ss., acima), confirma a correção da direção dos estudos aqui realizados para o avanço da conservação dos pigmentos verdes de cobre sintéticos.

Não foram contempladas ou esgotadas neste estudo e constituem, portanto, perspectivas futuras adicionais às mencionadas acima as seguintes:

10. A continuação e ampliação das pesquisas e reproduções das receitas históricas de verdes de cobre, com expansão para inclusão das têmperas;
11. O estudo acerca dos tratamentos de estabilização;
12. O aprofundamento das discussões acerca da ética de intervenções invasivas de restauro; e

13. A investigação dos efeitos de aditivos vegetais na corrosividade dos verdes de cobre, como o açafraão, já preliminarmente estudado (cf., *e.g.*, BARKESHLI; ATAIE, 2002), e a arruda, também mencionada em algumas receitas de têmpera.

Como diria Machado de Assis, não sendo esta a “edição definitiva”⁹³ sobre os verdes sintéticos de cobre usados em documentos gráficos dos séculos XII-XVIII, o que traz para a conservação a nossa “errata pensante”? Quais seriam as contribuições que esta tese proporciona à conservação do patrimônio cultural, e que desafios propõe, ou mantém?

Em primeiro lugar, uma metodologia de preparação dos verdes sintéticos de cobre que discutiu e analisou a melhor forma de transpô-la para o laboratório do século XXI com atenção à maximização da fidelidade aos processos descritos em fontes escritas medievais. Esses processos foram racionalizados de um ponto de vista químico e foram reproduzidos para avaliação do impacto dos ingredientes e aditivos incluídos no escopo da investigação.

Com relação à função do mel, e à observação da sua substituição por cola de pergaminho (mais simples em composição, contendo cerca de 10% a 20% de colágeno), pudemos descobrir que apenas nas receitas em que temos este tipo de componentes orgânicos se obtém a formação de oxalatos. Não houve a sua formação em todas as experiências que usaram mel ou cola de pergaminho, mas em quase todas as amostras em que houve a formação foi usado um destes dois aditivos. Esse é um resultado de grande impacto científico, porque provamos que a presença de oxalatos em pigmentos medievais pode não resultar de uma degradação em curso, mas da sua presença na composição original do próprio pigmento. Isto é de especial relevância para o estudo do pigmento verde-garrafa, um dos pigmentos principais da paleta da iluminura românica portuguesa, que apresenta degradação extensiva em todas as coleções estudadas pelo grupo de investigação liderado por Maria João Melo e Maria Adelaide Miranda, que englobam manuscritos iluminados dos séculos XII-XIII dos mosteiros de Lorvão, Santa Cruz e Alcobaça. Na caracterização molecular deste verde-garrafa, realizada por Catarina Miguel em sua tese de doutoramento (2012), foi detectada a presença de oxalatos em todos os verdes-garrafa analisados e afirmado que sua concentração teria correlação com a progressiva degradação desses pigmentos. A investigação levada a cabo nesta tese, contudo, demonstra que pode não ser esse o caso e leva-nos a mudar a forma como deveremos pensar a estabilidade no tempo deste pigmento e as estratégias para a sua preservação.

⁹³ “Deixa lá dizer Pascal que o homem é um caniço pensante. Não: é uma errata pensante, isso sim. Cada estação da vida é uma edição, que corrige a anterior, e que será corrigida também, até à edição definitiva, que o editor dá de graça aos vermes.” Machado de Assis, em *Memórias Póstumas de Brás Cubas*.

Mais, a extensa e sistemática experimentação permite-nos propor novos – e historicamente mais rigorosos – percursos para a síntese do verde-garrafa, pigmento medieval que até o momento não foi reproduzido em laboratório com sucesso. Para tanto, porém, foi crucial, ainda, o recurso a um componente até aqui aparentemente ignorado nas reproduções científicas de receitas medievais de verdes de cobre: a caixa de carvalho. A tendência natural das experiências feitas em laboratório é executá-las em recipientes de vidro. Ocorre que era necessário suspeitar da influência química de todo e qualquer elemento referido na receita sendo reproduzida. Isto se confirmou. Foi apenas nas receitas em que se usou simultaneamente mel e caixa de carvalho (e não se adicionou nenhum tipo de sal) que foram, ineditamente, observadas características espectrais até aqui encontradas apenas em amostras de verde-garrafa oriundas de manuscritos históricos.

No tocante ao vinagre, em que se usou um vinagre simples comercial – que essencialmente corresponde uma solução a 6% de ácido acético – em comparação com o efeito dos inúmeros outros componentes – ácidos, alcoólicos, fenólicos, etc. – que existem em vinagres artesanais, não foi observada nenhuma tendência à produção de resultados distintos por um ou por outro, como se pode observar nos códigos das amostras que integram cada um dos grupos de pigmentos vistos na Seção 3.1. É verdade que as amostras que integram os subgrupos “exclusivos” (compostos por uma única amostra) quase todas resultam de processos com vinagre artesanal, mas deve-se notar que são também as únicas que usam determinados componentes.

Os verdes de cobre sintéticos, como visto, são produtos de corrosão de cobre (isolada ou combinadamente em ligas), sendo reações de estado sólido e, como tal, complexas e heterogêneas. A metodologia que propomos permitiu, pela primeira vez, analisar a função de aditivos frequentemente referidos em fontes escritas medievais, tais como sal (cloreto de sódio, tanto apenas moído como submetido a calcinação), sal amoníaco (cloreto de amônio), mel, alúmen, etc.

Todo o conhecimento aqui produzido permitirá agora selecionar um conjunto de receitas representativas dos vários grupos e otimizá-las em termos de rendimento, em particular, efetuando um salto quantitativo em termos de escala dos reagentes (*scale-up*), após o quê serão efetuados os testes das diversas tâmporas propostas nas fontes escritas medievais, aferindo a sua função, particularmente quanto à cor final e à estabilidade da formulação e, ainda, quanto aos possíveis efeitos da presença de extratos polifenólicos ou carotenoides, respectivamente, e outros eventuais compostos oriundos de aditivos vegetais como a arruda (*Ruta* L.) e o açafrão (*e.g.*, *Crocus sativus* L.).

REFERÊNCIAS

AASTRUP, T.; **LEYGRAF**, Christofer. Simultaneous Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance Measurements for In Situ Studies of the Metal/Atmosphere Interface. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 144, n. 9, p. 2986–2990, **1997**. DOI:10.1149/1.1837948.

ABE, Yasuaki; **KRIMM**, S. Normal Vibrations of Crystalline Polyglycine I. *Biopolymers*, v. 11, n. 9, p. 1817–1839, **1972**. DOI:10.1002/bip.1972.360110905.

ADRIAENS, Annemie. Non-destructive analysis and testing of museum objects: an overview of 5 years of research. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 60, n. 12, p. 1503-1516, **2005**. DOI:10.1016/j.sab.2005.10.006.

AFONSO, Luís Urbano. New developments in the study of O livro de como se fazem as cores das tintas. In: **AFONSO**, Luís Urbano. (Ed.). *The materials of the image: As matérias da imagem*. Lisboa: Universidade de Lisboa, **2010**, p. 3-27.

AGASTI, Nityananda; **KAUSHIK**, N. K. One Pot Synthesis of Crystalline Silver Nanoparticles. *American Journal of Nanomaterials*, v. 2, n. 1, p. 4–7, **2014**. DOI:10.12691/ajn-2-1-2.

ANACLETO, Daniela de Almeida; **SOUZA**, Bruno de Almeida; **MARCHINI**, Luis Carlos; **MORETI**, Augusta Carolina de Camargo Carmello. Composição de amostras de mel de abelha Jataí (*Tetragonisca angustula latreille*, 1811). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n. 3, p. 535-541, **2009**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v29n3/a13v29n3.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2017.

ARAÚJO, Ana Rita da Silva. *Os Livros de Horas (séc. XV) na colecção do Palácio Nacional de Maфра: estudo e conservação*. 2012. Dissertação (Mestrado). Departamento de Conservação e Restauro (DCR), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL). Lisboa, **2012**. Disponível em: <<https://run.unl.pt/handle/10362/9329>>. Acesso em: 15 abr. 2014.

ARNI, P. C.; **COCHRANE**, G. C.; **GRAY**, J. D. The emission of corrosive vapours by wood: I. Survey of the acid-release properties of certain freshly felled hardwoods and softwoods. *Journal of Applied Chemistry*, v. 15, n. 7, p. 305-313, **1965a**. DOI:10.1002/jctb.5010150703.

ARNI, P. C.; **COCHRANE**, G. C.; **GRAY**, J. D. The emission of corrosive vapours by wood: II. The analysis of the vapours emitted by certain freshly felled hardwoods and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry. *Journal of Applied Chemistry*, v. 15, n. 10, p. 463-468, **1965b**. DOI:10.1002/jctb.5010151005.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Escolas de Arquitetura. *Sobre a história do ensino de arquitetura no Brasil*. São Paulo: ABEA, **1977**.

ATKINSON, M. J.; BINGMAN, C. Elemental composition of commercial seasalts. *Journal of Aquaculture and Aquatic Sciences*, VIII, 2, **1997**, p. 39-43.

BADÁ, Ana. *Estudo e tratamento dos pigmentos de cobre utilizados em cartografia antiga*. Relatório de Estágio (Licenciatura). Departamento de Conservação e Restauro (DCR), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL). Lisboa, **2006**.

BÁEZ AGLIO, María Isabel; SAN ANDRÉS MOYA, Margarita. La práctica de la pintura a través de las antiguas fuentes documentales. *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, v. 9, n. 34, p. 64-77, **2001**. Disponível em: <<http://www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/1135>>. Acesso em: 18 fev. 2017.

BALL, Philip. *Bright earth e art and the invention of color*. New York: Farrar; Straus and Giroux, **2001**.

BANIK, Gerhard; STACHELBERGER, H.; WÄCHTER, O. Investigation of the destructive action of copper pigments on paper and consequences for conservation. *Studies in Conservation*, v. 27, sup1, p. 75-78, **1982**. DOI:10.1179/sic.1982.27.Supplement-1.75.

BANIK, Gerhard. Discoloration of Green Copper Pigments in Manuscripts and Works of Graphic Art. *Restaurator*, v. 10, p. 61-73, **1989**.

BANIK, Gerhard. Green cooper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art. CNRS. *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge: Teinture, peinture, enluminure : études historiques et physico-chimiques*. Paris, **2002**, p. 89–102. (Colloque international du CNRS. Département des sciences de l'homme et de la société, Département de la chimie). Disponível em: <<http://books.openedition.org/editions-cnrs/8132>>. Acesso em: 19 fev. 2016.

BARALDI, Pietro. *Manoscritto bolognese: Secreti per colori: note sul manoscritto 2861 della Biblioteca Universitaria. Trascrizione, commenti e lessico esplicativo*. [14 jan. **2010**]. Disponível em: <<http://www.bub.unibo.it/it-it/biblioteca-digitale/contributi/manoscritto-bolognese.aspx?idC=61817&LN=en-US>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

BARAŃSKI, Andrzej; ŁAGAN, Janusz Marek; ŁOJEWSKI, Tomasz. Acid-catalysed degradation. In: STRLIČ, Matija; KOLAR, Jana (Ed.). *Ageing and stabilisation of paper*. Ljubljana: National and University Library, **2005**, p. 85-100.

BARKESHLI, Mandana; ATAIE, G. H. pH Stability of Saffron Used in Verdigris as an Inhibitor in Persian Miniature Paintings. *Restaurator*, v. 23, n. 3, p. 154–164, **2002**. DOI:10.1515/REST.2002.154.

BARTOLL, Jens. The Early Use of Prussian Blue in Paintings. *9th International Conference on Nondestructive Testing (NDT) of Art*. Jerusalém, 25-30 Maio **2008**. Disponível em: <<http://www.ndt.net/article/art2008/papers/029bartoll.pdf>>. Acesso em: 5 dez. 2017.

BASTIDAS, José Maria; **LÓPEZ-DELGADO**, Aurora; **CANO DÍAZ**, Emilio; **POLO**, J. L.; **LÓPEZ**, Félix A. Copper Corrosion Mechanism in the Presence of Formic Acid Vapor for Short Exposure Times. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, n. 3, p. 999-1005, **2000**. DOI:10.1149/1.1393303.

BEGUN, G. M.; **FLETCHER**, W. H. Vibrational spectra of aqueous oxalate ion. *Spectrochimica Acta*, v. 19, n. 8, p. 1343–1349, **1963**. DOI:10.1016/0371-1951(63)80244-1.

BERG, Klaas Jan van den; **EIKEMA HOMMES**, Margriet H. van; **GROEN**, Karin M.; **BOON**, Jaap J.; **BERRIE**, Barbara H. On copper green glazes in paintings. In: **GOUPY**, Jacques; **MOHEN**, Jean-Pierre (Ed.). *Art et chimie, la couleur: Actes du Congrès* [Paris, 16-18 septembre 1998]. Paris: CNRS, **2000**, p. 18-21. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/260391148_On_Copper_Green_Glazes_in_Paintings>. Acesso em: 9 dez. 2016.

BERTOLOTTI, Giulia; **BERSANI**, Danilo; **LOTTICI**, Pier Paolo; **ALESIANI**, Marcella; **MALCHEREK**, Thomas; **SCHLÜTER**, Jochen. Micro-Raman study of copper hydroxychlorides and other corrosion products of bronze samples mimicking archaeological coins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 402, n. 4, p. 1451–1457, **2012**. DOI:10.1007/s00216-011-5268-9.

BHOWMIK, S. K. A Note on the Use and Deterioration of Verdigris in Indian Watercolour Painting. *Studies in Conservation*, v. 15, n. 2, p. 154-156, **1970**. DOI:10.2307/1505474.

BICCHIERI, Marina; **MONTI**, Michela; **PIANTANIDA**, Giovanna; **PINZARI**, Flavia; **SODO**, Armida. Non-destructive spectroscopic characterization of parchment documents. *Vibrational Spectroscopy*, v. 55, n. 2, p. 267-272, **2011**. DOI:10.1016/j.vibspec.2010.12.006.

BICCHIERI, Marina; **MONTI**, Michela; **PIANTANIDA**, Giovanna; **SODO**, Armida; **TANASI**, Maria Teresa. Inside the Parchment. *9th International Conference on Nondestructive Testing (NDT) of Art*. Jerusalem, 25-30 Maio **2008**. Disponível em: <<http://www.ndt.net/article/art2008/papers/140Bicchieri.pdf>>. Acesso em: 7 jul. 2017.

BICCHIERI, Marina; **PEPA**, Sabrina. The Degradation of Cellulose with Ferric and Cupric Ions in a Low-acid Medium. *Restaurator*, v. 17, n. 3, p. 165–183, **1996**. DOI:10.1515/rest.1996.17.3.165.

BLATTNER, Regine; **FERRIER**, Robert J. Effects of iron, copper, and chromate ions on the oxidative degradation of cellulose model compounds. *Carbohydrate Research*, v. 138, n. 1, p. 73-82, **1985**. DOI:10.1016/0008-6215(85)85224-1.

BOJAR, Hans-Peter; **WALTER**, Franz; **BAUMGARTNER**, Judith; **FÄRBER**, Gunnar. Ammineite, CuCl₂(NH₃)₂, a New Species Containing an Ammine Complex: Mineral Data and Crystal Structure. *The Canadian Mineralogist*, v. 48, n. 6, p. 1359–1371, **2011**. DOI:10.3749/canmin.48.5.1359.

BORGARD, Philippe; **BRUN**, Jean-Pierre; **PICON**, Maurice (Ed.). *L'alun de Méditerranée*. Nápoles: Centre Jean Bérard, **2005**. (Collection du Centre Jean Bérard, 23).

BOURGARIT, David; **THOMAS**, Nicolas. Late medieval copper alloying practices: A view from a Parisian workshop of the 14th century AD. *Journal of Archaeological Science*, v. 39, n. 10, p. 3052-3070, **2012**. DOI:10.1016/j.jas.2012.04.009.

BOUSQUET-BRESSOLIER, Catherine. Études & formation des ingénieurs sous Vauban. *Bulletin du Comité Français de Cartographie*, n. 195, **2008**, p. 15-26. Disponível em: <<http://www.lecfc.fr/new/articles/195-article-3.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2015.

BRAITHWAITE, R. S. W.; **MEREITER**, K.; **PAAR**, W. H.; **CLARK**, A. M. Herbertsmithite, Cu₃Zn(OH)₆Cl₂, a new species, and the definition of paratacamite. *Mineralogical Magazine*, v. 68, n. 3, p. 527-539, **2004**. Disponível em: <http://rruff.info/rruff_1.0/uploads/MM68_527.pdf>. Acesso em: 4 maio 2017.

BRAMBILLA, Laura; **RIEDO**, Chiara; **BARALDI**, Cecilia; **NEVIN**, Austin; **GAMBERINI**, Maria Cristina; **D'ANDREA**, Cosimo; **CHIANTORE**, Oscar; **GOIDANICH**, Sara; **TONIOLO**, Lucia. Characterization of fresh and aged natural ingredients used in historical ointments by molecular spectroscopic techniques: IR, Raman and fluorescence. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 401, n. 6, p. 1827-1837, **2011**. DOI:10.1007/s00216-011-5168-z.

BRANDI, Cesare. *Teoria da Restauração*. Cotia (SP): Ateliê Editorial, **2004**.

BROSTOFF, Lynn B.; **CONNELLY-RYAN**, Cindy; **KAVICH**, Gwénaëlle; **GAMBARDELLA**, Alessa. Artificial aging of neutral verdigris: new evidence by Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction. In: IRUG (Ed.). *11th Infrared and Raman Users Group Conference*. Museum of Fine Arts, 5-7 nov. 2014. Boston, **2014**, p. 99-100. Disponível em: <<http://irug.org/uploads/event/irug-abstracts.pdf#page=101>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

BRUCKNER, Peter; **EIKENBERRY**, Eric F. Procollagen is more stable in cellulo than in vitro. *European Journal of Biochemistry*, v. 140, n. 2, p. 397-399, **1984**. DOI:10.1111/j.1432-1033.1984.tb08115.x.

BUCHOTTE, M. *Les Regles du Dessin et du Lavis, Pour les Plans particuliers des Ouvrages & des Bâtimens, & pour leurs Coupes, Profils, Elevations & Façades, tant de l'Architecture Militaire que Civile: Comme aussi pour le Plan en entier d'une Place; pour sa Carte Particuliere, & pour celles des Elections, des Provinces, & des Royaumes. Nouvelle edition, revüe, corrigée & augmentée de la moitié par l'Auteur*. Paris: Charles-Antoine Jombert, **1743**. (Biblioteca da Universidade de Heidelberg). Disponível em: <<http://digi.ub.uni-heidelberg.de/diglit/buchotte1743/>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

BUCHOTTE, M. *Les Regles du Dessin et du Lavis, Pour les Plans particuliers des Ouvrages & des Bâtimens, & pour leurs Coupes, Profils, Elevations & Façades, tant de l'Architecture Militaire que Civile: Comme aussi pour le Plan en entier d'une Place; pour sa Carte Particuliere, & pour celles des Elections, des Provinces, & des Royaumes*. Paris: Claude Jombert, **1722**. (Biblioteca Nacional da França). Disponível em: <<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k86599b>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

BUCHOTTE, M. *Les Regles du Dessein et du Lavis, Pour les Plans particuliers des Ouvrages & des Bâtimens, & pour leurs Coupes, Profils, Elevations & Façades, tant de l'Architecture militaire que civile. Nouvelle édition, revûe, corrigée & augmentée.* Paris: Charles-Antoine Jombert, **1754**. (Biblioteca Nacional da França). Disponível em: <<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k65663926>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

BUENO, Beatriz Piccolotto Siqueira. Decifrando mapas: sobre o conceito de “território” e suas vinculações com a cartografia. *Anais do Museu Paulista: História e Cultura Material*, v. 12, p. 193-234, **2004**.

BUENO, Beatriz Piccolotto Siqueira. Entre teoria e prática: a cartografia dos engenheiros militares em Portugal e no Brasil, séculos XVI-XVII. *Terra Brasilis*, 7-8-9, **2007**. Disponível em: <<http://terrabrasilis.revues.org/271>>. Acesso em 21/11/2014.

BUKOVSKÝ, Vladimír. Yellowing of Newspaper after Deacidification with Methyl Magnesium Carbonate. *Restaurator*, v. 18, n. 1, p. 25-38, **1997**. DOI:10.1515/rest.1997.18.1.25.

BURGAUD, Cédric; ROUCHON, Véronique; WATTIAUX, Alain; BLETON, Jean; SABOT, René; REFAIT, Philippe. Determination of the Fe(II)/Fe(III) ratio in iron gall inks by potentiometry: A preliminary study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 650, n. 1, p. 16–23, **2010**. DOI:10.1016/j.jelechem.2010.09.015.

BURGIO, Lucia; CLARK, Robin J. H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 57, n. 7, p. 1491-1521, **2001**. DOI:10.1016/S1386-1425(00)00495-9.

CABRAL, João M. Peixoto. História Breve dos Pigmentos: 1 – Da Arte do Homem Pré-histórico. *Química*, n. 62, p. 11-18, **1996**. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/586/article/3000754/pdf>>. Acesso em: 14 jul. 2015.

CABRAL, João M. Peixoto. História Breve dos Pigmentos: 2 – Da Arte Egípcia. *Química*, n. 66, p. 17-24, **1997**. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/590/article/3000805/pdf>>. Acesso em: 14 jul. 2015.

CABRAL, João M. Peixoto. História Breve dos Pigmentos: 3 – Das Artes Grega e Romana. *Química*, n. 82, p. 57-64, **2001**. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/606/article/3000999/pdf>>. Acesso em: 14 jul. 2015.

CABRAL, João M. Peixoto. História Breve dos Pigmentos: 4 – das Artes da Idade Média (1ª parte). *Química*, n. 103, p. 33-44, **2006**. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/628/article/30001338/pdf>>. Acesso em: 14 jul. 2015.

CABRAL, João M. Peixoto. História Breve dos Pigmentos: 4 – das Artes da Idade Média (2ª parte). *Química*, n. 104, p. 39–50, **2007**. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/629/article/30001354/pdf>>. Acesso em: 19 mai. 2015.

CALVINI, Paolo; **GORASSINI**, Andrea. The Degrading Action of Iron and Copper on Paper: A FTIR-Deconvolution Analysis. *Restaurator*, v. 23, n. 4, p. 205-221, **2002**. DOI:10.1515/REST.2002.205.

CANO, Emilio; **BASTIDAS**, José Maria; **POLO**, J. L.; **MORA**, N. Study of the Effect of Acetic Acid Vapor on Copper Corrosion at 40 and 80% Relative Humidity. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 148, n. 11, p. B431, **2001**. DOI:10.1149/1.1404968.

CANTELLI, Genaro [Ed.]. *Tratado de Barnizes, y Charoles, en que se da el modo de componer uno perfectamente, parecido al de la China, y muchos otros, que sirven à la Pintura, al Dorar, y Abrir, con otras curiosidades*. Pamplona: Hered[e]ros de Martinez, **1755**. Disponível em: <<http://bivaldi.gva.es/es/consulta/registro.cmd?id=3532>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

CAPEL, H., **SÁNCHEZ**, J. E., **MONCADA**, O. *De Palas a Minerva: La formación científica y estructura institucional de los Ingenieros Militares en el siglo XVIII*. Barcelona: CSIC; Ed. del Serbal, **1988**.

CASANOVA, Maria da Conceição Lopes. *De artífice a cientista: evolução da conservação e do estatuto profissional do conservador-restaurador de documentos gráficos no AHU (1926-2006)*. Tese (Doutorado). Departamento de Conservação e Restauro (DCR), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL). Lisboa, **2011**. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10362/8777>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

CASTRO, Peter; **HUBER**, Michael E. *Marine biology*. 4ª ed. Boston: McGraw-Hill, **2003**.

CATTERICK, Janet; **THORNTON**, Peter. Structures and Physical Properties of Polynuclear Carboxylates. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, v. 20, p. 291–362, **1977**. DOI:10.1016/S0065-2792(08)60041-2.

CECON, Kleber. A tradução química de experimentos alquímicos envolvendo água régia em Robert Boyle. *Scientiae Studia*, v. 10, n. 4, p. 711-732, **2012**. DOI:10.1590/S1678-31662012000400005.

CECON, Kleber. Chemical translation: the case of Robert Boyle's experiments on sensible qualities. *Annals of science*, v. 68, n. 2, p. 179-198, **2011**. DOI:10.1080/00033790.2010.483016.

CENNINI, Cennino D'Andrea. *The Craftsman's Handbook: "Il Libro del'Arte"*. Trad. Daniel V. Thompson Jr. New York: Dover, 1954 [1933].

CHAMBERS, Ephraim. *Cyclopædia, or, An universal dictionary of arts and sciences : containing the definitions of the terms, and accounts of the things signify'd thereby, in the several arts, both liberal and mechanical, and the several sciences, human and divine : the figures, kinds, properties, productions, preparations, and uses, of things natural and artificial : the rise, progress, and state of things ecclesiastical, civil, military, and commercial : with the several systems, sects, opinions, &c : among philosophers, divines, mathematicians, physicians, antiquaries, criticks, &c : the whole intended as a course of antient and modern learning. The First Volume*. London: Printed for

J. and J. Knapton [and 18 others], **1728**. 2 v. Disponível em <<http://digital.library.wisc.edu/1711.dl/HistSciTech.Cyclopaedia01>>. Acesso em: 28 fev. 2017).

CHANTRAINE, Pierre. *Dictionnaire étymologique de la langue grecque: Histoire des mots. Tome II*. Paris: Klincksieck, **1970**. Disponível em: <<https://archive.org/details/Dictionnaire-Etymologique-Grec>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

CHAPLIN, Tracey D.; **CLARK**, Robin J. H.; **SCOTT**, David A. Study by Raman microscopy of nine variants of the green-blue pigment verdigris. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, 1-3, p. 223–229, **2006**. DOI:10.1002/jrs.1469.

CHUKANOV, Nikita V. *Infrared spectra of mineral species: Extended library*. Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer, **2014**. (Springer Geochemistry/Mineralogy).

CLARKE, Mark. Codicological indicators of practical medieval artists' recipes. In: HERMENS, Erma; TOWNSEND, Joyce H. (Ed.). *Sources and Serendipity: Testimonies of Artists' Practice*. London: Archetype, **2009**, p. 8-17.

CLARKE, Mark. Late medieval artists' recipes books (14th-15th centuries). In: CÓRDOBA DE LA LLAVE, Ricardo (Ed.). *Craft treatises and handbooks: The dissemination of technical knowledge in the Middle Ages*. Turnhout: Brepols, **2013a**. (De Diversis Artibus, v. 91), p. 33-53.

CLARKE, Mark. *Mediaeval Painters' Materials and Techniques: The Montpellier Liber diversarum arcium*. Londres: Archetype, **2011**.

CLARKE, Mark. *The Art of All Colours: Mediaeval Recipe Books for Painters and Illuminators*. London: Archetype, **2001**.

CLARKE, Mark. The context of the Livro de como se fazem as cores: late mediaeval artists' recipes books (14th-15th centuries). In: AFONSO, Luís Urbano (Ed.). *The materials of the image: As matérias da imagem*. Lisboa: Universidade de Lisboa, **2010**, p. 45-73. (Série monográfica Alberto Benveniste, 3).

CLARKE, Mark. The earliest technical recipes: Assyrian recipes, Greek chemical treatises and the Mappae Clavicula text family. In: CÓRDOBA DE LA LLAVE, Ricardo (Ed.). *Craft treatises and handbooks: The dissemination of technical knowledge in the Middle Ages*. Turnhout: Brepols, **2013b**. (De Diversis Artibus, v. 91), p. 9-31.

CLARKE, R. M.; **WILLIAMS**, I. R. Moolooite, a naturally occurring hydrated copper oxalate from Western Australia. *Mineralogical Magazine*, v. 50, p. 295-298, **1986**. Disponível em: <https://ruff.info/doclib/MinMag/Volume_50/50-356-295.pdf>. Acesso em: 3 mai. 2017.

CLARO, Ana. *An interdisciplinary approach to the study of colour in portuguese manuscript illuminations*. Tese (Doutorado). Departamento de Conservação e Restauro (DCR), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL). Lisboa, **2009**. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10362/11506>>. Acesso em: 1 fev. 2017.

CLISSOLD, Meagan E.; **LEVERETT**, Peter; **WILLIAMS**, Peter A.; **HIBBS**, David E.; **NICKEL**, Ernest H. The Structure of Gillardite, the Ni-Analogue of Herbertsmithite, from Widgiemooltha, Western Australia. *The Canadian Mineralogist*, v. 45, n. 2, p. 317-320, **2007**. DOI:10.2113/gscanmin.45.2.317.

CONCEIÇÃO, Margarida Tavares da. Os desenhos do engenheiro militar Miguel Luís Jacob e a cartografia das praças de guerra no século XVIII. *IV Simpósio Luso-Brasileiro de Cartografia Histórica: Território: Documentos, Imagens e Representações*. Porto: Faculdade de Letras da Universidade do Porto, 9 nov. **2011**.

CÓRDOBA DE LA LLAVE, Ricardo; **SILVA**, Alfonso Franco; **ESPINACH**, German Navarro. L'alun de la Péninsule Ibérique durant la période médiévale. In: **BORGARD**, Philippe; **BRUN**, Jean-Pierre; **PICON**, Maurice (Ed.). *L'alun de Méditerranée*. Nápoles: Centre Jean Bérard, **2005**, p. 125-137. (Collection du Centre Jean Bérard, 23).

CRUZ, António João; **AFONSO**, Luís Urbano. On the Date and Contents of a Portuguese Medieval Technical Book on Illumination: O livro de como se fazem as cores. *The Medieval History Journal*, v. 11, n. 1, p. 1–28, **2008**. DOI:10.1177/097194580701100101.

CRUZ, António João. A Arte da Pintura segundo Filipe Nunes. *A Ciência e a Arte: Estudo laboratorial, aspectos materiais e conservação e restauro de obras de arte*, dez. **2006**. Disponível em: <<http://ciarteblog.blogspot.pt/2006/12/arte-da-pintura-segundo-filipe-nunes.html>>. Acesso em: 2 fev. 2016.

CRUZ, António João. A matéria de que é feita a cor: Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização. *I Encontros de Conservação e Restauro, Instituto Politécnico de Tomar*, **2000**. Disponível em: <<https://5cidade.files.wordpress.com/2008/04/a-materia-de-que-e-feita-a-cor.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2015.

CRUZ, António João. A química aplicada ao estudo das obras de arte: o passado e os desafios do presente. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 137, abr.-jun. **2015**.

CYVIN, B. N.; **CYVIN**, S. J.; **SCHMIDT**, K. H.; **WIEGELER**, W.; **MÜLLER**, A.; **BRUNVOLL**, J. Molecular vibrations of complexes with trigonal ligands: VI: Tetrammines with a square-planar-skeleton—the infrared spectrum of $[\text{Cu}(\text{}^{15}\text{NH}_3)_4]^{2+}$. *Journal of Molecular Structure*, v. 30, n. 2, p. 315–332, **1976**. DOI:10.1016/0022-2860(76)87009-3.

D. J. A. y L. *Método Práctico para el Dibujo Lavado, Pintura de Aguada y de Iluminación*. Barcelona: J. Verdager, **1833**.

D'ANTONIO, María C.; **PALACIOS**, Daniel; **COGGIOLA**, Liliana; **BARAN**, Enrique J. Vibrational and electronic spectra of synthetic moolooite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 68, n. 3, p. 424-426, **2007**. DOI:10.1016/j.saa.2006.11.054.

D'ANTONIO, María C.; **WLADIMIRSKY**, Alejandra; **PALACIOS**, Daniel; **COGGIOLA**, Liliana; **GONZÁLEZ-BARÓ**, Ana C.; **BARAN**, Enrique J. Spectroscopic Investigations of Iron(II) and

Iron(III) Oxalates. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 3, p. 445–450, **2009**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v20n3/v20n3a06.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

D'ELIA, Marisa; **GIANFRATE**, Gabriella; **QUARTA**, Gianluca; **GIOTTA**, Livia; **GIANCANE**, Gabriele; **CALCAGNILE**, Lucio. Evaluation of Possible Contamination Sources in the ¹⁴C Analysis of Bone Samples by FTIR Spectroscopy. *Radiocarbon*, v. 49, n. 2, p. 201–210, **2007**. DOI:10.1017/S0033822200042120.

DA VINCI, Leonardo. *Trattato della Pittura: condotto sul Cod.* Vaticano Urbinate 1270: Carabba, **1947**. Disponível em: <http://www.liberliber.it/mediateca/libri/1/leonardo/trattato_della_pittura/pdf/tratta_p.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2016.

DE HAMEL, Christopher. *Scribes and illuminators*. Toronto: University of Toronto Press, **1992**. (Medieval Craftsmen).

DELAMARE, François; **DELAMARE**, Laurent; **GUINEAU**, Bernard; **ODIN**, Gilles-Serge. Couleur, nature et origine des pigments verts employés en peinture murale gallo-romaine. *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge: Teinture, peinture, enluminure: études historiques et physico-chimiques*. Paris: CNRS, **2002**, p. 103-116. Disponível em: <<http://books.openedition.org/editionscnrs/8134>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

DERRICK, Michele R.; **STULIK**, Dusan C.; **LANDRY**, James M. *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, **1999**. (Scientific tools for conservation). Disponível em: <<http://www.getty.edu/publications/virtuallibrary/0892364696.html>>. Acesso em: 2 mai. 2017.

DIOSCÓRIDES, Pedanio [de Anazarbo]. *De materia medica: Being an herbal with many other medicinal materials: written in Greek in the first century of the common era: a new indexed version in modern English*. Joanesburgo: IBIDIS, **2000**. Disponível em: <<http://www.cancerlynx.com/dioscorides.html>>. Acesso em: 17 dez. 2016.

DIOSCÓRIDES, Pedanio [de Anazarbo]. *De materia medica*. Traduzido por Lily Y. Beck. Hildesheim; Zurich; New York: Olms-Weidmann, **2005**. (Altertumswissenschaftliche Texte und Studien, 38).

DIOSCÓRIDES, Pedanio. *Pedacii Dioscorides Anazarbei De medicinali materia libri quinq[ue]: De virule[n]ti animalibus, et venenis cane rabioso, ac remediis libri quattuor*. Interpretação em latim por Ioanne Ruellio. Paris, **1516**. Disponível em: <http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=X532671618>. Acesso em: 10 dez. 2016.

DOLLWET, H. H. A.; **SORENSEN**, J. R. J. Historic uses of copper compounds in medicine. *Trace Elements in Medicine*, v. 2, n. 2, **1985**, p. 80-87.

DORMONT, Laurent; **JAY-ROBERT**, Pierre; **BESSIÈRE**, Jean-Marie; **RAPIOR**, Sylvie; **LUMARET**, Jean-Pierre. Innate olfactory preferences in dung beetles. *The Journal of Experimental Biology*, v. 213, Pt 18, p. 3177–3186, **2010**. DOI:10.1242/jeb.040964.

DOYLE, Barbara Brodsky; **BENDIT**, E. G.; **BLOUT**, Elkan R. Infrared spectroscopy of collagen and collagen-like polypeptides. *Biopolymers*, v. 14, n. 5, p. 937–957, **1975**. DOI:10.1002/bip.1975.360140505.

DUPRÉ, Sven. Materials and Techniques between the Humanities and Science: Introduction. *History of Humanities*, v. 2, n. 1, p. 173–178, **2017**. DOI:10.1086/690577.

EAMON, William. *Science and the Secrets of Nature: Books of Secrets in Medieval and Early Modern Culture*. Princeton: Princeton University Press, **1994**.

EAMON, William. Secrets, Book of. In: **DEWALD**, Jonathan (Ed.). *Europe 1450 to 1789: Popular Culture to Switzerland*. New York: Charles Scribner's Sons, **2004**, p. 365-366. (Europe 1450 to 1789: Encyclopedia of the Early Modern World, v. 5). Disponível em: <https://www.academia.edu/6834716/Books_of_Secrets>. Acesso em: 3 fev. 2017.

EASTAUGH, Nicholas; **WALSH**, Valentine; **CHAPLIN**, Tracey D.; **SIDDALL**, Ruth. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Amsterdam, Boston, London: Elsevier; Butterworth-Heinemann, **2008**.

EASTAUGH, Nicholas. Learning from Beltracchi: responding to the material challenges of a 'master' forger. In: **KEAZOR**, Henry; **ÖCAL**, Tina (Ed.). *Der Fall Beltracchi und die Folgen: Interdisziplinäre Fälschungsforschung heute*. Berlin: De Gruyter, **2014**, p. 79-91.

EDMONDS, Tony E. An indicator of its time: Two millennia of the iron-gall-nut test. *The Analyst*, v. 123, n. 12, p. 2909-2914, **1998**. DOI:10.1039/a807782g.

EDWARDS, H. G. M.; **FARWELL**, D. W.; **ROSE**, S. J.; **SMITH**, D. N. Vibrational spectra of copper (II) oxalate dihydrate, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and dipotassium bis-oxalato copper (II) tetrahydrate, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Molecular Structure*, v. 249, 2-4, p. 233-243, **1991**. DOI:10.1016/0022-2860(91)85070-J.

EDWARDS, J. O.; **HAMILTON**, R. I.; **GILMOUR**, J. B. Early Corrosion Failures in Copper Heat Exchanger Tubing. *Materials Performance*, v. 16, n. 9, p. 18, **1977**.

ERACLIO. *I colori e le arti dei romani e la compilazione pseudo-eraciana: Introduzione, testo latino e traduzione, commentario [por] Chiara Garzya Romano*. Bologna: Il mulino, **1996**. (Istituto italiano per gli studi storici. Testi storici, filosofici e letterari, 6).

FASSINA, Vasco (Ed.). *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Burlington: Elsevier, **2000**.

FERGUSON, John. *Bibliographical Notes on Histories of Inventions and Books of Secrets: Six Papers Read to the Archaeological Society of Glasgow, April 1882-January 1888*. Glasgow: Robert MacLehose and Co., **1896**. Disponível em: <https://archive.org/details/b24920241_0001>. Acesso em: 3 fev. 2017.

FERRETTI, Marco. *Scientific Investigations of Works of Art*. Rome: ICCROM, **1993**. Disponível em: <https://www.iccrom.org/sites/default/files/2018-02/1993_ferretti_scientific_56748_light.pdf>. Acesso em: 1 mar. 2018.

FLENTGE, D. R.; **LUNSFORD**, J. H.; **JACOBS**, P. A.; **UYTTERHOEVEN**, J. B. Spectroscopic evidence for the tetraamminecopper(II) complex in a Y-type zeolite. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 79, n. 4, p. 354–360, **1975**. DOI:10.1021/j100571a014.

FORTES, Manoel de Azevedo. *O Engenheiro Portuguez: dividido em dous Tratados: Tomo Primeyro, que comprehende a geometria pratica sobre o papel, e sobre o terreno: o uso dos instrumentos mais necessarios aos Engenheiros: o modo de desenhar, e dar aguadas nas plantas Militares; e no Apendice a Trigonometria rectilinea. Obra moderna, e de grande utilidade para os Engenheiros, e mais officiaes Militares. Composta por*. Lisboa: Manoel Fernandes da Costa, **1728**. Disponível em: <<http://purl.pt/14547>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

FORTES, Manoel de Azevedo. *O Engenheiro Portuguez: dividido em dous Tratados: Tomo Segundo, que comprehende a fortificação regular, e irregular: o ataque, e defesa das Praças; e no Appendice o uso das Armas de guerra. Obra moderna, e de grande utilidade para os Engenheiros, e mais Officiaes Militares: tirada dos mais celebres Authores, e dos Diarios das ultimas guerras da Europa. Composta por*. Lisboa: Manoel Fernandes da Costa, **1729**. Disponível em: <<http://purl.pt/14547>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

FORTES, Manoel de Azevedo. *Tratado do modo o mais facil e o mais exacto de fazer as cartas geographicas, assim de terra como de mar, e tirar as plantas das praças: Tirado Dos Melhores Authores, e composto por*. **1722**. Disponível em: <<http://purl.pt/16976>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

FREITAS, Ana. *Relaçam das madeiras descriptas, que se comprehendem no termo da villa de Caxoeira: Estudo e tratamento de um manuscrito do século XVIII*. Relatório de Estágio (Licenciatura). Departamento de Conservação e Restauro (DCR), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL). Lisboa, **2006**.

FROST, Ray L. Raman spectroscopy of natural oxalates. *Analytica Chimica Acta*, v. 517, 1-2, p. 207–214, **2004**. DOI:10.1016/j.aca.2004.04.036.

FROST, Ray L.; **MARTENS**, Wayde N.; **KLOPROGGE**, J. Theo; **WILLIAMS**, Peter A. Raman spectroscopy of the basic copper chloride minerals atacamite and paratacamite: implications for the study of copper, brass and bronze objects of archaeological significance. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, n. 10, p. 801–806, **2002**. DOI:10.1002/jrs.921.

FROST, Ray L.; **WEIER**, Matt L. The ‘cave’ mineral oxammite: a high resolution thermogravimetry and Raman spectroscopic study. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*, n. 1, p. 27–48, **2004**. DOI:10.1127/0028-3649/2004/2004-0027.

FROST, Ray L.; **WILLIAMS**, Peter A.; **KLOPROGGE**, J. Theo; **MARTENS**, Wayde. Raman spectroscopy of the copper chloride minerals nantokite, eriochalcite and claringbullite – implications for copper corrosion. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*, v. 2003, n. 10, p. 433–445, **2003a**. DOI:10.1127/0028-3649/2003/2003-0433.

FROST, Ray L.; **YANG**, Jing; **DING**, Zhe. Raman and FTIR spectroscopy of natural oxalates: Implications for the evidence of life on Mars. *Chinese Science Bulletin*, v. 48, n. 17, p. 1844-1852, **2003b**. DOI:10.1007/BF03184066.

GARNOVSKIĬ, Alexander D.; **KHARISOV**, Boris I. (Ed.). Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry. New York: Marcel Dekker, **2003**.

GAUTIER, H. *L'art de laver, ou nouvelle maniere de peindre sur le papier, suivant le coloris des desseins qu'on envoie à la cour*. Lyon: Thomas Amaury, **1687**. Disponível em: <<https://archive.org/details/lartdelaverounou00gaut>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

GEORGE, William O.; **LEWIS**, R. Hydrogen Bonding. In: **CHALMERS**, John M.; **GRIFFITHS**, Peter R. (Ed.). *Handbook of vibrational spectroscopy – vol. 3: Sample Characterization and Spectral Data Processing*. New York: John Wiley & Sons, **2006**.

GETTENS, Rutherford J.; **FITZHUGH**, Elisabeth West. Malachite and Green Verditer. *Studies in Conservation*, v. 19, n. 1, p. 2–23, **1974**. DOI:10.2307/1505631.

GIL, Harveth. Atmospheric corrosion of copper induced by low concentration of carboxylic acids. Tese (Doutorado). Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. Medellín, **2008**. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10495/56>>. Acesso em: 13 mar. 2017.

GILBERT, B.; **DENOËL**, S.; **WEBER**, G.; **ALLART**, D. Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy. *Analyst*, n. 10, p. 1213 – 1217, **2003**.

GILLARD, R. D.; **HARDMAN**, S. M. Investigation of Fiber Mineralization Using Fourier Transform Infrared Microscopy. In: **ORNA**, M. (Ed.). *Archaeological Chemistry*. Washington: American Chemical Society, **1996** (ACS Symposium Series, p. 173-186.

GILLARD, R. D.; **HARDMAN**, S. M.; **THOMAS**, R. G.; **WATKINSON**, D. E. The Mineralization of Fibres in Burial Environments. *Studies in Conservation*, v. 39, n. 2, p. 132-140, **1994**. DOI:10.2307/1506562.

GIMÉNEZ PRADES, María; **SAN ANDRÉS MOYA**, Margarita; **DE LA ROJA**, José Manuel. El color y su significado en los documentos cartográficos del Cuerpo de Ingenieros Militares del siglo XVIII. *Ge-conservación*, v. 0, p. 141-160, **1999**.

GRAEDEL, T. E. Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 139, n. 7, p. 1963, **1992**. DOI:10.1149/1.2221162.1

GRAEDEL, T. E.; **MCCRORY-JOY**, C.; **FRANEY**, J. P. Potential Corrosion of Metals by Atmospheric Organic Acids. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 133, n. 2, p. 452, **1986**. DOI:10.1149/1.2108599.

GRAZ, Universidade de. *Espectro FTIR-ATR de amostra sintética de nantoquita (CuCl)*. Instrumento: Bruker ALPHA P. Graz, Áustria, out. **2011**. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_Spectrum_of_Copper\(I\)_chloride.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_Spectrum_of_Copper(I)_chloride.png)>. Acesso em: 31 abr. 2017.

GREENWOOD, N. N.; **AKITT**, J. W.; **ERRINGTON**, W.; **GIBB**, T. C.; **STRAUGHAN**, B. P. (Ed.). *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Volume 2: A Review of the Literature Published during 1968*. London: Chemical Society, **1969**. (A Specialist Periodical Report). Disponível em: <<https://archive.org/details/SpectroscopicPropertiesOfInorganicOrganometallicCompoundsVol2>>. Acesso em: 17 jul. 2017.

GUINEAU, Bernard. *Glossaire des matériaux de la couleur et des termes techniques employés dans les recettes de couleurs anciennes*. Turnhout: Brepols, **2005**. (De Diversis Artibus, 73).

HAGADORN, Alexis. Parchment making in eighteenth-century France: Historical practices and the written record. *Journal of the Institute of Conservation*, v. 35, n. 2, p. 165-188, **2012**. DOI:10.1080/19455224.2012.730783.

HÅLENIUS, U.; **HATERT**, F.; **PASERO**, M.; **MILLS**, S. J. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) Newsletter 26: New minerals and nomenclature modifications approved in 2015. *Mineralogical Magazine*, v. 79, n. 4, p. 941-947, **2015**. Disponível em: <<http://nrmima.nrm.se/Newsletter26.pdf>>. Acesso em: 24 jul. 2017.

HALLEUX, Robert. Pigments et colorants dans la Mappae Clavicula. *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge: Teinture, peinture, enluminure : études historiques et physico-chimiques*. Paris: CNRS, **2002**, p. 173-180. Disponível em: <<http://books.openedition.org/editions-cnrs/8161>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

HALLEUX, Robert. Recettes d'artisan, recettes d'alchimiste. In: **JANSEN-SIEBEN**, R. (Ed.). *Artes mechanicae en Europe médiévale: actes du colloque du 15 octobre 1987*. Bruxelas, **1989** (Archives et bibliothèques de Belgique, número especial 34), p. 25-49.

HAN, Tian-Heng; **HELTON**, Joel S.; **CHU**, Shaoyan; **NOCERA**, Daniel G.; **RODRIGUEZ-RIVERA**, Jose A.; **BROHOLM**, Collin; **LEE**, Young S. Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet. *Nature*, v. 492, n. 7429, p. 406-410, **2012**. DOI:10.1038/nature11659.

HAUPTMANN, Andreas; **MADDIN**, Robert; **PRANGE**, Michael. On the Structure and Composition of Copper and Tin Ingots Excavated from the Shipwreck of Uluburun. *Bulletin of the American Schools of Oriental Research*, n. 328, p. 1, **2002**. DOI:10.2307/1357777.

HEMINGWAY, Colette; **HEMINGWAY**, Seán. Cyprus—Island of Copper. **2004**. *Heilbrunn Timeline of Art History*. New York: The Metropolitan Museum of Art, 2000-2017. Disponível em: <http://www.metmuseum.org/toah/hd/cyco/hd_cyco.htm>. Acesso em: 2 mar. 2017.

HERMENS, Erma; **TOWNSEND**, Joyce H. (Ed.). *Sources and Serendipity: Testimonies of Artists' Practice*. London: Archetype, **2009**.

HOFMANN, Christa; **HARTL**, Andreas; **AHN**, Kyujin; **DRUCEIKAITE**, Kristina; **HENNIGES**, Ute; **POTTHAST**, Antje. Stabilization of Verdigris. *Journal of Paper Conservation*, v. 17, 3-4, p. 88-99, **2016**. DOI:10.1080/18680860.2016.1247515.

HOLDER, J. M.; **WYNN-WILLIAMS**, D. D.; **RULL PEREZ**, F.; **EDWARDS**, H. G. M. Raman Spectroscopy of Pigments and Oxalates in situ within Epilithic Lichens: Acarospores from the Antarctic and Mediterranean. *New Phytologist*, v. 145, n. 2, p. 271-280, **2000**.

HÖRMANN, Helmut; **SCHLEBUSCH**, Harald. Reversible and irreversible denaturation of collagen fibers. *Biochemistry*, v. 10, n. 6, p. 932-937, **1971**. DOI:10.1021/bi00782a003.

HOURS, Madeleine (Ed.). *La vie mystérieuse des chefs d'oeuvre: la science au service de l'art*. Paris: Réunion des Musées Nationaux, **1980**.

HUNT ORTIZ, Mark A. La explotación de los recursos minerales en Europa y la Península Ibérica durante la Prehistoria. *Bocamina: Patrimonio minero de la Región de Murcia: [exposición] del 8 de septiembre al 6 de noviembre de 2005*. Museo de la Ciencia y el Agua, Murcia: Ayuntamiento de Murcia; Museo de la Ciencia y el Agua, **2005**, p. 3-18. Disponível em: <https://www.academia.edu/7740894/La_explotación_de_los_recursos_minerales_en_Europa_y_la_Península_Ibérica_durante_la_Prehistoria>. Acesso em: 8 mar. 2017.

IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam). *R2-83: Release on the Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at their Respective Critical Points*. São Petersburgo: IAPWS, **1992**. Disponível em: <<http://www.iapws.org/relguide/crits.pdf>>. Acesso em: 8 mar. 2017.

ICOMOS (International Council on Monument and Sites). *Carta de Veneza*. Veneza: ICOMOS, **1964**. Disponível em: <<http://www.patrimoniocultural.gov.pt/media/uploads/cc/CartadeVeneza.pdf>>. Acesso em: 5 abr. 2015.

INCIPIT. *Encyclopædia Britannica*. 29 set. **1999**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/topic/incipit>>. Acesso em: 17 fev. 2017.

IRUG. **ICB00012**. Espectro μ -FTIR de amostra de goma arábica (*Acacia* spp.). Proveniência da amostra: Howe & French Inc.; Gettens Raw Materials Collection (Gettens# 100.B03), Fogg Art Museum, Straus Conservation Center, Cambridge, MA, EUA; Philadelphia Museum of Art (PMA), EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=1768>>. Acesso em: 1 jun. 2017.

IRUG. IMP00169. Espectro μ -FTIR de amostra de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 99,972%. Proveniência da amostra: National Institute of Standards and Technology (NBS), Gaithersburg, MD, EUA. Proveniência do espectro: Philadelphia Museum of Art (PMA), EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=77>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

IRUG. IMP00385. Espectro μ -FTIR de amostra sintética de acetato básico de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ or $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) “experiment 5-1” (SCOTT, David A.; TANIGUCHI, Yoko; KOSETO, Emi. The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates. *Reviews in Conservation*, 2, p. 73-91, 2001). Proveniência da amostra: Conservation Laboratory, Cotsen Institute of Archaeology, UCLA, Los Angeles, CA, EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=1312>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

IRUG. IMP00406. Espectro μ -FTIR de amostra sintética de acetato básico de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ or $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) “experiment 6-2” (SCOTT, David A.; TANIGUCHI, Yoko; KOSETO, Emi. The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates. *Reviews in Conservation*, 2, p. 73-91, 2001). Proveniência da amostra: Conservation Laboratory, Cotsen Institute of Archaeology, UCLA, Los Angeles, CA, EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=341>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

IRUG. IMP00407. Espectro μ -FTIR de amostra sintética de acetato básico de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) “experiment A-1” (SCOTT, David A.; TANIGUCHI, Yoko; KOSETO, Emi. The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates. *Reviews in Conservation*, 2, p. 73-91, 2001). Proveniência da amostra: Conservation Laboratory, Cotsen Institute of Archaeology, UCLA, Los Angeles, CA, EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=842>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

IRUG. IMP00447. Espectro μ -FTIR de amostra sintética de acetato básico de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) “experiment 6-1” (SCOTT, David A.; TANIGUCHI, Yoko; KOSETO, Emi. The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates. *Reviews in Conservation*, 2, p. 73-91, 2001). Proveniência da amostra: Conservation Laboratory, Cotsen Institute of Archaeology, UCLA, Los Angeles, CA, EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=1697>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

IRUG. IMP00451. Espectro μ -FTIR de amostra sintética de acetato básico de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ou $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) “experiment 4-1” (SCOTT, David A.; TANIGUCHI, Yoko; KOSETO, Emi. The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates. *Reviews in Conservation*, 2, p. 73-91, 2001). Proveniência da amostra: Conservation Laboratory, Cotsen Institute of Archaeology, UCLA, Los Angeles, CA, EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=1918>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

IRUG. IMP00469. Espectro μ -FTIR de amostra sintética de acetato básico de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) “experiment H-yt compound H” (SCOTT, David A.; TANIGUCHI, Yoko; KOSETO, Emi. The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates. *Reviews in Conservation*, 2, p. 73-91, 2001). Proveniência da amostra: Conservation Laboratory, Cotsen Institute of Archaeology, UCLA, Los Angeles, CA, EUA. Disponível em: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=113>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

ITO, K.; BERNSTEIN, H. J. The Vibrational Spectra of the Formate, Acetate, and Oxalate Ions. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 34, n. 2, p. 170–178, **1956**. DOI:10.1139/v56-021.

JACKSON, Michael; CHOO, Lin-P'ing; WATSON, Peter H.; HALLIDAY, William C.; MANTSCH, Henry H. Beware of connective tissue proteins: Assignment and implications of collagen absorptions in infrared spectra of human tissues. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Basis of Disease*, v. 1270, n. 1, p. 1–6, **1995**. DOI:10.1016/0925-4439(94)00056-V.

JAKOBSON, Roman. *Linguística e Comunicação*. 22ª ed. São Paulo: Cultrix, **2008**.

JAMBOR, John L.; DUTRIZAC, John E.; ROBERTS, Andrew C.; GRICE, Joel D.; SZYMANSKI, Jan T. Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paratacamite and 'anarakite'. *The Canadian Mineralogist*, v. 34, p. 61-72, **1996**. Disponível em: <http://rruff.info/uploads/CM34_61.pdf>. Acesso em: 19 jul. 2017.

JOHNSON, M. K.; POWELL, D. B.; CANNON, R. D. Vibrational spectra of carboxylato complexes—I. Infrared and Raman spectra of beryllium(II) acetate and formate and of zinc(II) acetate and zinc(II) acetate dihydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 37, n. 10, p. 899–904, **1981**. DOI:10.1016/0584-8539(81)80011-6.

JOO, Oh-Shim; JUNG, Kwang-Doeg; HAN, Sung-Hwan; UHM, Sung-Jin; LEE, Dong-Keun; IHM, Son-Ki. Migration and reduction of formate to form methanol on CuZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 135, n. 2, p. 273–286, **1996**. DOI:10.1016/0926-860x(95)00256-1.

KARPENKO, Vladimír; NORRIS, John A. Vitriol in the History of Chemistry. *Chemicke Listy*, v. 96, n. 12, p. 997–1005, **2002**. Disponível em: <http://chemicke-listy.cz/docs/full/2002_12_05.pdf>.

KAURAV, M. S. *Engineering Chemistry with Laboratory Experiments*. New Delhi: PHI Learning, **2011**.

KAY, Sarah. Legible skins: Animals and the ethics of medieval reading. *Postmedieval: a journal of medieval cultural studies*, v. 2, n. 1, p. 13-32, **2011**. DOI:10.1057/pmed.2010.48.

KIREYEVA, Vilena. Destination of the Binding Media of the Green Paint Layer in an Eleventh-century Greek Manuscript. *Restaurator*, v. 16, n. 2, p. 86–92, **1995**. DOI:10.1515/rest.1995.16.2.86.

KITCHER, Philip. Implications of Incommensurability. *PSA: Proceedings of the Biennial Meeting of the Philosophy of Science Association*, v. **1982**, 2 (Symposia and Invited Papers), p. 689–703, 1982. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/192453>>. Acesso em: 24 fev. 2017.

KITCHER, Philip. Theories, Theorists and Theoretical Change. *The Philosophical Review*, v. 87, n. 4, p. 519–547, **1978**. DOI:10.2307/2184458.

KLEINSCHMIDT, Harald. *Understanding the Middle Ages: The Transformation of Ideas and Attitudes in the Medieval World*. Woodbridge; Rochester: Boydell Press, **2003**.

KNOTKOVÁ-ČERMÁKOVÁ, D.; **VLČKOVÁ**, J. Corrosive Effect of Plastics, Rubber and Wood on Metals in Confined Spaces. *British Corrosion Journal*, v. 6, n. 1, p. 17-22, **1971**.

KOLAR, Jana; **MALEŠIČ**, Jasna; **KOČAR**, Drago; **STRLIČ**, Matija; **BRUIN**, Gerrit de; **KOLEŠA**, D. Characterisation of paper containing iron gall ink using size exclusion chromatography. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 11, p. 2212-2216, **2012**.

KOLAR, Jana; **MOŽIR**, Alenka; **BALAŽIC**, Aneta; **STRLIČ**, Matija; **CERES**, Gabriele; **CONTE**, Valeria; **MIRRUZZO**, Valentina; **STEEMERS**, Ted; **BRUIN**, Gerrit de. New Antioxidants for Treatment of Transition Metal Containing Inks and Pigments. *Restaurator*, v. 29, n. 3, p. 184-198, **2008**.

KOZAI, Naofumi; **MITAMURA**, Hisayoshi; **FUKUYAMA**, Hiroyasu; **ESAKA**, Fumitaka; **KOMARNENI**, Sridhar. Synthesis and Characterization of Copper Hydroxide Acetate With a Layered Discoid Crystal. *Journal of Materials Research*, v. 20, n. 11, p. 2997-3003, **2005**. DOI:10.1557/JMR.2005.0366.

KRAFT, Alexander. On the Discovery and History of Prussian Blue. *Bulletin for the History of Chemistry*, v. 33, n. 2, p. 61-67, **2008**.

KRAUSE, W.; **BERNHARDT**, H.-J.; **BRAITHWAITE**, R. S. W.; **KOLITSCH**, U.; **PRITCHARD**, R. Kapellasite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new mineral from Lavrion, Greece, and its crystal structure. *Mineralogical Magazine*, v. 70, n. 3, p. 329-340, **2006**. DOI:10.1180/0026461067030336.

KÜHN, Hermann. Verdigris and Copper Resinate. In: **ROY**, Ashok (Ed.). *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*. Vol. 2. Washington; Oxford: National Gallery of Art; Oxford University Press, **1993**, p. 131-158.

L'ART de dessiner proprement les plans, porfils, elevations geometrales, et perspectives, soit d'architecture militaire ou civile, avec tous les secrets les plus rares pour faire les couleurs avec lesquelles les ingenieurs representent les divers materiaux d'une place, et la maniere de s'en servir dans les vûes des sieges, campements, & autres morceaux de paisage. Paris: Christophe Ballard, **1697**. Disponível em: <<https://archive.org/details/lartdedessinerpr00giff>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

LANDI, Sheila. *The Textile Conservator's Manual*. 2ª ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, **2002**. (Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology).

LEIKINA, E.; **MERTTS**, M. V.; **KUZNETSOVA**, N.; **LEIKIN**, S. Type I collagen is thermally unstable at body temperature. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 99, n. 3, p. 1314-1318, **2002**. DOI:10.1073/pnas.032307099.

LENDERING, Jona. *Pliny the Elder, Natural History*. 2017. Disponível em: <<http://www.livius.org/articles/person/pliny-the-elder/pliny-the-elder-natural-history/>>. Acesso em: 30 ago. 2015.

LEYGRAF, C.; **HEDBERG**, J.; **QIU**, P.; **GIL**, H.; **HENRIQUEZ**, J.; **JOHNSON**, C. M. 2007 W.R. Whitney Award Lecture: Molecular In Situ Studies of Atmospheric Corrosion. *Corrosion*, v. 63, n. 8, p. 715-721, 2007. DOI:10.5006/1.3278420.

LIU, Xiao Dong; **MENG**, Dong Dong; **ZHENG**, Xu Guang; **HAGIHALA**, Masato; **GUO**, Qi Xin. Mid-IR and Raman Spectral Properties of Clinoatacamite-Structure Basic Copper Chlorides. *Advanced Materials Research*, 146-147, p. 1202-1205, 2010. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.146-147.1202.

LIU, Xiao-Dong; **HAGIHALA**, Masato; **ZHENG**, Xu-Guang; **GUO**, Qi-Xin. Vibrational spectroscopic properties of botallackite-structure basic copper halides. *Vibrational Spectroscopy*, v. 56, n. 2, p. 177-183, 2011. DOI:10.1016/j.vibspec.2011.02.002.

LÓPEZ EIRE, Antonio; **CORTÉS GABAUDAN**, Francisco; **GUTIÉRREZ RODILLA**, Bertha M.; **VÁSQUEZ DE BENITO**, María de la Concepción. *Estudios y Traducción. Dioscórides, sobre los remedios medicinales: Manuscrito de Salamanca*. Salamanca: Ediciones Universidad de Salamanca, 2006. (Obras de referencia, 25). Disponível em: <<http://dioscorides.usal.es/>>. Acesso em: 15 fev. 2016.

LÓPEZ-DELGADO, A.; **CANO DÍAZ**, Emilio; **BASTIDAS**, José Maria; **LÓPEZ**, F. A. A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours. *Journal of Materials Science*, v. 36, p. 5203-5211, 2001.

LÓPEZ-DELGADO, Aurora; **CANO**, Esmeralda; **BASTIDAS RULL**, José Maria; **LÓPEZ**, Félix A. A Laboratory Study of the Effect of Acetic Acid Vapor on Atmospheric Copper Corrosion. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 145, n. 12, p. 4140-4147, 1998. DOI:10.1149/1.1838928.

MALCHEREK, Thomas; **SCHLÜTER**, Jochen. Anatacamite from La Vendida mine, Sierra Gorda, Atacama desert, Chile: a triclinic polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, v. 187, n. 3, p. 307-312, 2010. DOI:10.1127/0077-7757/2010/0180.

MALCHEREK, Thomas; **SCHLÜTER**, Jochen. Structures of the pseudo-trigonal polymorphs of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *Acta Crystallographica – Section B: Structural science*, v. 65, Pt 3, p. 334-341, 2009. DOI:10.1107/S0108768109013901.

MALEŠIČ, Jasna; **KOLAR**, Jana; **ANDERS**, Manfred. Evaluation of Treatments for Stabilization of Verdigris and Malachite Containing Paper Documents. *Restaurator*. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material, v. 36, n. 4, p. 283-305, 2015. DOI:10.1515/res-2015-0008.

MARTENS, Wayde N.; **FROST**, Ray L.; **WILLIAMS**, Peter A. Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals – implications for the study of the copper and brass corrosion and "bronze disease". *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, v. 178, n. 2, p. 197–215, **2003**. DOI:10.1127/0077-7757/2003/0178-0197.

MATHON, Georges. Henri Gautier (1660-1737). *Némausensis*, **2016**. Disponível em: <<http://www.nemausensis.com/Nimes/PDF/BiographieGautier.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

MATTEI, Elisabetta; **VIVO**, Giulia de; **SANTIS**, Alberto de; **GAETANI**, Carolina; **PELOSI**, Claudia; **SANTAMARIA**, Ulderico. Raman spectroscopic analysis of azurite blackening. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 39, n. 2, p. 302–306, **2008**. DOI:10.1002/jrs.1845.

MAXWELL, Clark A.; **BELL**, Nancy; **KENNEDY**, Craig J.; **WESS**, Tim J. X-ray diffraction and FT-IR study of caprine and ovine hide. *The Paper Conservator*, v. 29, n. 1, p. 55–62, **2010**. DOI:10.1080/03094227.2005.9638487.

MEGHERBI, Mehdi; **HERBRETEAU**, Bernard; **FAURE**, René; **SALVADOR**, Arnaud. Polysaccharides as a marker for detection of corn sugar syrup addition in honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 6, p. 2105–2111, **2009**. DOI:10.1021/jf803384q.

MELO, Maria João; **ARAÚJO**, Rita; **CASANOVA**, Conceição; **MURALHA**, Vânia Solange F.; **LEMOs**, Ana. Segredos e Descobertas nos Livros de Horas: história, materiais e técnicas. In: **CUSTÓDIO**, Delmira Espada; **MIRANDA**, Maria Adelaide (Ed.). *Livros de horas: O imaginário da devoção privada: manuscritos*. Lisboa: Biblioteca Nacional de Portugal; Babel, **2015**, p. 193–225.

MELO, Maria João; **ARAÚJO**, Rita; **CASTRO**, Rita; **CASANOVA**, Conceição. Colour degradation in medieval manuscripts. *Microchemical Journal*, v. 124, p. 837–844, **2016**. DOI:10.1016/j.microc.2015.10.014.

MELO, Maria João; **CLARO**, Ana. Bright light: Microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of art. *Accounts of chemical research*, v. 43, n. 6, p. 857–866, **2010**. DOI:10.1021/ar9001894.

MELO, Maria João; **NEVIN**, Austin; **BAGLIONI**, Piero. Special issue of Pure and Applied Chemistry devoted to “Chemistry and Cultural Heritage”: Preface. *Pure and Applied Chemistry*, v. 90, n. 3, p. 429–433, **2018**. DOI:10.1515/pac-2018-0106.

MELO, Maria João; **OTERO**, Vanessa; **VITORINO**, Tatiana; **ARAÚJO**, Rita; **MURALHA**, Vânia S. F.; **LEMOs**, Ana; **PICOLLO**, Marcello. A Spectroscopic Study of Brazilwood Paints in Medieval Books of Hours. *Applied Spectroscopy*, v. 68, p. 434–444, **2014**. DOI:10.1366/13-07253.

MELO, Maria João; **VILARIGUES**, Márcia; **MURALHA**, Vânia S. F.; **CASTRO**, Rita. Fernão Vaz Dourado's Colours. In: **MOLEIRO**, Manuel; **ROY**, Roopanjali (Ed.). *Universal Atlas of Fernão Vaz Dourado: 1571*. Barcelona: M. Moleiro Editor, **2013**, p. 168–186.

MENDES, Nuno; LOFRUMENTO, C.; MIGLIORI, A.; CASTELLUCCI, E. M.. Micro-Raman and particle-induced X-ray emission spectroscopy for the study of pigments and degradation products present in 17th century coloured maps. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, 2, p. 289-294, **2008**. DOI:10.1002/jrs.1892.

MENDOZA CUEVAS, Ariadna; CORREA JIMÉNEZ, Maurín; QUEZADA PORTAL, Anixa. Identificación de tintas metalogálicas en manuscritos históricos mediante análisis no destructivo combinado de espectrometría fluorescencia de rayos X Y ultravioleta-visible. *Revista Cubana de Química*, XXI, n. 1, p. 38-45, **2009**. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/pdf/4435/443543716006.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2016.

MEREU, Raluca A.; MESAROS, Amalia; PETRISOR, Traian; GABOR, Mihai; POPA, Mihaela; CIONTEA, Lelia. Synthesis, characterization and thermal decomposition study of zinc propionate as a precursor for ZnO nano-powders and thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 653–659, **2013**. DOI:10.1016/j.jaap.2013.05.001.

MERRIFIELD, Mary P. (Ed.). *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting: Original Texts with English Translations*. Mineola: Dover, 2013 [1849].

MIGUEL, Catarina; CLARO, Ana; GONÇALVES, António Pereira; MURALHA, Vânia Solange F.; MELO, Maria João. A study on red lead degradation in a medieval manuscript Lorrão Apocalypse (1189). *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 40, n. 12, p. 1966–1973, **2009a**. DOI:10.1002/jrs.2350.

MIGUEL, Catarina; CLARO, Ana; MELO, Maria João; LOPES, João Almeida. Green, blue, greenish blue or bluish green? Copper pigments in medieval Portuguese Illuminations. In: HERMENS, Erma; TOWNSEND, Joyce H. (Ed.). *Sources and Serendipity: Testimonies of Artists' Practice*. London: Archetype, **2009b**, p. 33–38.

MIGUEL, Catarina; NUÑEZ-GAITAN, Angela; CARVALHO, Maria Luisa; BARROCAS-DIAS, Cristina. Scientific Study of Cistercian Illuminated Manuscripts: Techniques, Aesthetics and Religion. In: PANAYOTOVA, Stella; RICCIARDI, Paola (Ed.). *Manuscripts in the Making: Art & Science: Volume Two*. London, Turnhout: Harvey Miller Publishers, **2018**, p. 135–145.

MIGUEL, Catarina. *Le vert et le rouge: A study on the materials, techniques and meaning of the green and red colours in medieval Portuguese illuminations*. Tese (Doutorado). Departamento de Conservação e Restauro (DCR), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL). Lisboa, **2012**. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10362/9304>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

MILLAR, Graeme J.; ROCHESTER, Colin H.; WAUGH, Kenneth C. Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxide interfaces: part 1.—A Fourier-transform infrared study of formic acid and formaldehyde adsorption on reduced and oxidised Cu/ZnO/SiO₂ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, n. 7, p. 1033–1039, **1992**. DOI:10.1039/FT9928801033.

MILLER, Foil A.; **WILKINS**, Charles H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions: Their Use in Qualitative Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 24, n. 8, p. 1253–1294, **1952**. Disponível em: <<http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/ac60068a007.pdf>>. Acesso em: 8 mai. 2017.

MOFFATT, Elizabeth A.; **ADAIR**, Neil T.; **YOUNG**, Gregory S. The occurrence of oxalates on three Chinese wall paintings. In: **ENGLANS**, Pamela A.; **VAN ZELST**, Lambertus (Ed.). *Application of science in examination of works of art: Proceedings of the seminar: September 7-9, 1983*. Boston: Museum of Fine Arts, **1985**, p. 234-238.

MONTAGNER, Cristina; **JESUS**, R.; **CORREIA**, Nuno; **MELO**, Maria João; **VILARIGUES**, Márcia; **MACEDO**, R.; **FREITAS**, H. de. Unveiling the hand of a 19th century artist with binary image classification and bag-of-features. *19th International Conference on Systems, Signals and Image Processing, IWSSIP 2012*, p. 201–204, **2012**.

MOURA, Laura; **MELO**, Maria João; **CASANOVA**, Conceição; **CLARO**, Ana. A study on Portuguese manuscript illumination: The Charter of Vila Flor (Flower town), 1512. *Journal of Cultural Heritage*, v. 8, n. 3, p. 299–306, **2007**. DOI:10.1016/j.culher.2007.02.003.

MUÑOZ VIÑAS, Salvador. Fuentes escritas para el estudio de las técnicas y materiales del arte: El Tratado de Barnices y Charoles. In: **ROIG PICAZO**, Pilar (Ed.). *VIII Congreso de Conservación de Bienes Culturales: Valencia, 20, 21, 22 y 23 de septiembre de 1990*. Valencia: Generalitat Valenciana; Universidad Politécnica de Valencia, **1990**, p. 99-112. Disponível em: <https://www.academia.edu/1223086/Fuentes_escritas_para_el_estudio_de_las_técnicas_y_materiales_del_arte_El_Tratado_de_Barnices_y_Charoles>. Acesso em: 20 fev. 2017.

MUÑOZ VIÑAS, Salvador. Original Written Sources for the History of Mediaeval Painting Techniques and Materials: A List of Published Texts. *Studies in Conservation*, v. 43, n. 2, p. 114, **1998**. DOI:10.2307/1506648.

MUÑOZ VIÑAS, Salvador. *Teoría Contemporánea de la Restauración*. Madrid: Síntesis, **2010**.

MURALHA, Vânia S. F.; **MIGUEL**, Catarina; **MELO**, Maria João. Micro-Raman study of Medieval Cistercian 12-13th century manuscripts: Santa Maria de Alcobaça, Portugal. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, **2012**, p. 1737-1746.

MUSUMECI, Anthony; **FROST**, Ray L. A spectroscopic and thermoanalytical study of the mineral hoganite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 67, n. 1, p. 48-57, **2007**. DOI:10.1016/j.saa.2006.05.037.

MUYONGA, J. H.; **COLE**, C. G. B.; **DUODU**, K. G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). *Food Chemistry*, v. 86, n. 3, p. 325–332, **2004**. DOI:10.1016/j.foodchem.2003.09.038.

NADOLNY, Jilleen; **EASTAUGH**, Nicholas. The analytical results of a group of Beltracchi forgeries and some historical context to their reception. In: KEAZOR, Henry; ÖCAL, Tina (Ed.). *Der Fall Beltracchi und die Folgen: Interdisziplinäre Fälschungsforschung heute*. Berlin: De Gruyter, **2014**, p. 59-77.

NADOLNY, Jilleen. The first century of published scientific analyses of the materials of historical painting and polychromy, circa 1780-1880. *Reviews in Conservation*, 4, **2003**, p. 39-51.

NAKAMOTO, Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6^a ed. Hoboken: Wiley, **2008**.

NAKAMURA, I.; **NAKANO**, H.; **FUJITANI**, T.; **UCHIJIMA**, T.; **NAKAMURA**, J. Evidence for a special formate species adsorbed on the Cu-Zn active site for methanol synthesis. *Surface Science*, 402-404, p. 92-95, **1998**. DOI:10.1016/S0039-6028(97)00910-2.

NARSIMLU, N.; **SIVA KUMAR**, K. Transport Properties of (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O Low Dimensional Single Crystals. *Crystal Research and Technology*, v. 37, n. 9, p. 945-949, **2002**. DOI:10.1002/1521-4079(200209)37:9<945::AID-CRAT945>3.0.CO;2-V.

NEEVEL, J.G. The Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-oxidant Phytate. In: KOCH, Mogens S.; PALM, K. Jonas (Ed.). *Preprints of IADA meeting in Tübingen*. Copenhagen: Royal Danish Academy of Fine Arts, **1995**, p. 95-100.

NEF, John U. A Comparison of Industrial Growth in France and England from 1540 to 1640: III. *Journal of Political Economy*, v. 44, n. 5, p. 643-666, **1936**. DOI:10.1086/254976.

NEVIN, Austin; **MELIA**, Jaana Loring; **OSTICIOLI**, Iacopo; **GAUTIER**, Gwénaëlle; **COLOMBINI**, Maria Perla. The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR, micro Raman spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage*, v. 9, n. 2, p. 154-161, **2008**. DOI:10.1016/j.culher.2007.10.002.

NEWMAN, Richard. Some Applications of Infrared Spectroscopy in the Examination of Painting Materials. *Journal of the American Institute for Conservation*, v. 19, n. 1, p. 42-62, **1979**. DOI:10.2307/3179572.

NEWMAN, William R.; **PRINCIPE**, Lawrence M. *Alchemy Tried in the Fire: Starkey, Boyle and the Fate of Helmontian Chymistry*. Chicago; London: University of Chicago Press, **2002**.

NIERENSTEIN, M. The Early History of the First Chemical Reagent. *Isis*, v. 16, n. 2, p. 439-446, **1931**. DOI:10.1086/346617.

NORMAN, M. R. Colloquium: Herbertsmithite and the search for the quantum spin liquid. *Reviews of Modern Physics*, v. 88, n. 4, p. 633, **2016**. DOI:10.1103/RevModPhys.88.041002.

NORTON, Stata. De materia medica by Pedanius Dioscorides (review). *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences*, v. 61, n. 2, **2006**, p. 218-220. Disponível em: <<https://muse.jhu.edu/article/194892>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

NOTOYA, Takenori. Localized corrosion in copper tubes and the effect of anti-tarnishing pretreatment. *Journal of Materials Science Letters*, v. 10, n. 7, p. 389-391, **1991**. DOI:10.1007/BF00728041.

NOUR, El-Metwally; **AL THANI**, Maha Jabor. Preparation and infrared spectra of $(\text{Cu}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3)$ and $(\text{Cu}_2(\text{O})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ complexes formed in the reactions of Cu(II) salts with urea. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 50, n. 2, p. 183-186, **1989**. DOI:10.1016/0022-3697(89)90416-2.

NUNES, Filipe. Arte da Pintura, Symmetria e Perspectiva Composta. Lisboa: Oficina de João Baptista Alvares, **1767**. Disponível em: <<https://archive.org/details/artedapinturasym00nune>>. Acesso em: 18 fev. 2017.

OLALEKAN, Temitope E.; **BEUKES**, Denzil R.; **VAN BRECHT**, Bernardus; **WATKINS**, Gareth M. Copper(II) Complexes of 2-(Methylthiomethyl)anilines: Spectral and Structural Properties and In Vitro Antimicrobial Activity. *Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2014, n. 769573, **2014**. DOI:10.1155/2014/769573.

OLARTE, Joseph Fernandez de. *Apuntes sobre dibujo y arquitectura*. Barcelona, **1776**.

OLIVEIRA, Juliana Buse de; **MELO**, Maria João; **CASANOVA**, Maria da Conceição Lopes. O uso de um código comum de cores em mapas militares pelos impérios coloniais francês, português e espanhol (sécs. XVII-XVIII) e a perda de informações: consequências da degradação documental. In: **FERNANDES**, Mário Gonçalves (Ed.). *Atas do VI Simpósio Luso-Brasileiro de Cartografia Histórica*. Porto: Faculdade de Letras da Universidade do Porto, **2016**, p. 27-38. Disponível em: <<http://ler.letras.up.pt/uploads/ficheiros/14298.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2016.

OLSSON, Carina; **WESTM**, Gunnar. Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications. In: **VEN**, Theo G. M. van de; **GODBOUT**, Louis (Ed.). *Cellulose: Fundamental aspects*. New York: InTech, **2013**, p. 143-178. Disponível em: <<https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/45614.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

ORELLANA, Francisco Vicente (Trad.). *Tratado de Barnices, y Charoles, enmendado, y añadido en esta segunda impression de muchas curiosidades, y aumentado al fin con otro de miniatura para aprender facilmente a pintar sin Maestro; y secreto para hacer los mejores colores, el oro bruñado, y en concha*. Valencia: Joseph Garcia, **1755**. Disponível em: <http://www.navarra.es/appsext/bnd/GN_Ficheros_PDF_Binadi.aspx?Fichero=BGN00FA_486800000000000000000000410.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2017.

OTERO, E.; **BASTIDAS**, José Maria; **LÓPEZ**, W.; **FIERRO**, J. L. G. Characterization of corrosion products on chalcographic copper plates after 200 years' exposure to indoor atmospheres. *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, v. 45, n. 7, p. 387-391, **1994**. DOI:10.1002/maco.19940450704.

PAIUK, A. P.; **STRONSKI**, A. V.; **VUICHYK**, N. V.; **GUBANOVA**, A. A.; **KRYS'KOV**, TS. A.; **OLEKSENKO**, P. F. Mid-IR impurity absorption in As₂S₃ chalcogenide glasses doped with transition metals. *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*, v. 15, n. 2, p. 152–155, **2012**. DOI:10.15407/spqeo15.02.152.

PARTINGTON, James Riddick. *A History of Greek Fire and Gunpowder*. Baltimore: Johns Hopkins University Press, **1960**.

PEDERSEN, Berit F. Interpretation of Infrared Spectra of Solid Alkali Metal Oxalates, their Hydrates and Perhydrates. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 21, p. 801–811, **1967**. Disponível em: <http://actachemscand.dk/pdf/acta_vol_21_p0801-0811.pdf>. Acesso em: 4 jun. 2017.

PEREIRA, Danilo C.; **FARIA**, Dalva Lúcia A. de; **CONSTANTINO**, Vera R. L. CuII hydroxy salts: Characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 8, p. 1651–1657, **2006**. DOI:10.1590/S0103-50532006000800024.

PERSIKOV, Anton V.; **BRODSKY**, Barbara. Unstable molecules form stable tissues. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 99, n. 3, p. 1101–1103, **2002**. DOI:10.1073/pnas.042707899.

PHILLIPPS, Thomas. *Mappae clavicula*. RareBooksClub.com, **2012**.

PICON, Maurice. Des aluns naturels aux aluns artificiels et aux aluns de synthèse: Matières premières, gisements et procédés. In: **BORGARD**, Philippe; **BRUN**, Jean-Pierre; **PICON**, Maurice (Ed.). *L'alun de Méditerranée*. Nápoles: Centre Jean Bérard, **2005**, p. 13-38. (Collection du Centre Jean Bérard, 23).

PIMENTEL, Luís Serrão. *Methodo lusitanico de desenhar as fortificaçoens das praças regulares, [et] irregulares, fortes de campanha, e outras obras pertencentes a architectura militar distribuido em duas partes operativa, e qualificativa...* Lisboa: Antonio Craesbeeck de Mello, **1680**.

PLÍNIO [Segundo, “O Velho”], Caio. *Histoire naturelle*. Tradução francesa por Émile Littré. Hannut: Philippe Remacle, **1848-1850**. Disponível em: <<http://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/index.htm>>. Acesso em: 18 ago. 2014.

PLÍNIO [Segundo, “O Velho”], Caio. *Naturalis Historia*. Chicago: William P. Thayer, [séc. II]. Disponível em: <http://penelope.uchicago.edu/Thayer/E/Roman/Texts/Pliny_the_Elder/home.html>. Acesso em: 17 ago. 2014.

PLÍNIO [Segundo, “O Velho”], Caio. *The Natural History*. Tradução inglesa por John Bostock e Henry Thomas Riley. Medford: Tufts University, **1893**. Disponível em: <<http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus%3atext%3a1999.02.0137>>. Acesso em: 18 ago. 2014.

PRATA, Maria Catharina Reis Queiroz. Fortificações: símbolos políticos de domínio territorial: o papel desempenhado pela Engenharia Militar na América Portuguesa. *Vértices*, v. 13, n. 2, **2011**, p. 127-145.

PRATI, Silvia; **BONACINI**, Irene; **SCIUTTO**, Giorgia; **GENTY-VINCENT**, Anaïs; **COTTE**, Marine; **EVENO**, Myriam; **MENU**, Michel; **MAZZEO**, Rocco. ATR-FTIR microscopy in mapping mode for the study of verdigris and its secondary products. *Applied Physics A*, v. 122, n. 1, **2016**. DOI:10.1007/s00339-015-9519-z.

PRINCIPE, L. M. Apparatus and reproducibility in alchemy. In: **HOLMES**, F. & **LEVERE**, T. H. (Ed.). *Instruments and experimentation in the history of chemistry*. Cambridge: MIT Press, **2000**, p. 55-74.

PRINCIPE, L. M. Chemical translation and the role of impurities in alchemy: examples from Basil Valentine's triumph-wagen. *Ambix*, 34, 1, p. 21-30, **1987**.

PUCHINGER, L.; **PENTZIEN**, S.; **KOTER**, R.; **KAUTEK**, W. Chemistry of Parchment-Laser Interaction. In: **DICKMANN**, Klaus; **FOTAKIS**, Costas; **ASMUS**, John F. (Ed.). *Lasers in the Conservation of Artworks: LACONA V Proceedings, Osnabrück, Germany, Sept. 15-18, 2003*. Berlin; Heidelberg: Springer, **2005**, p. 51-58. (Springer Proceedings in Physics). DOI:10.1007/3-540-27176-7_7.

PUHAL RAJ, A.; **RAMACHANDRA RAJA**, C. Synthesis, Growth, Structural, Spectroscopic, Thermal and Optical Properties of NLO Single Crystal: L-Threonine Zinc Acetate. *Photonics and Optoelectronics*, v. 2, n. 3, p. 56-64, **2013**. Disponível em: <<https://archive.org/details/JPO10029>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

PURVIS, O. W. The Occurrence of Copper Oxalate in Lichens Growing on Copper Sulphide-Bearing Rocks In Scandinavia. *Lichenologist*, v. 16, n. 2, p. 197-204, **1984**. DOI:10.1017/S0024282984000347.

RAMPAZZI, L.; **ANDREOTTI**, A.; **BONADUCE**, I.; **COLOMBINI**, M. P.; **COLOMBO**, C.; **TONIOLO**, L. Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments. *Talanta*, v. 63, n. 4, p. 967-977, **2004**. DOI:10.1016/j.talanta.2004.01.005.

REALINI, Marco; **TONIOLO**, Lucia (Ed.). *The Oxalate Films in the Conservation of Works of Art: II International Symposium: proceedings: Centro CNR "Gino Bozza" per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi di conservazione delle opere d'arte, Politecnico di Milano: Milan, March 25-27, 1996*. Castello d'Argile (Bologna): Editeam, **1996**.

RENUGOPALAKRISHNAN, V.; **CHANDRAKASAN**, G.; **MOORE**, S.; **HUTSON**, T. B.; **BERNEY**, C. V.; **BHATNAGAR**, Rajendra S. Bound water in collagen: evidence from Fourier transform infrared and Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopic study. *Macromolecules*, v. 22, n. 10, p. 4121-4124, **1989**. DOI:10.1021/ma00200a054.

RIBEIRO, Dulcyene Maria. Circulação e História das Ideias em Portugal: Azevedo Fortes e a Engenharia Militar do século XVIII. In: *XII Encontro Brasileiro de Estudantes de Pós-Graduação em Educação Matemática (EBRAPEM)*, 5-7 set. **2008**. Disponível em: <http://www2.rc.unesp.br/eventos/matematica/ebrape2008/upload/293-1-A-gt5_ribeiro_ta.pdf>. Acesso em 19/11/2014.

RIEGL, Alois. *Le culte moderne des monuments: son essence et sa genèse*. Paris: Éditions du Seuil, **1984**.

ROBERTS, John Christopher. *The Chemistry of Paper*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, **1996**. (RSC Paperbacks).

ROUCHON, Véronique; **BELHADJ**, Oulfa; **DURANTON**, Maroussia; **GIMAT**, Alice; **MASSIANI**, Pascale. Application of Arrhenius law to DP and zero-span tensile strength measurements taken on iron gall ink impregnated papers: relevance of artificial ageing protocols. *Applied Physics A*, v. 122, n. 8, p. 355, **2016**. DOI:10.1007/s00339-016-0307-1.

ROUCHON, Véronique; **BERNARD**, S. Mapping iron gall ink penetration within paper fibres using scanning transmission X-ray microscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 30, n. 3, p. 635–641, **2015**. DOI:10.1039/c4ja00358f.

ROUCHON, Véronique; **DURANTON**, Maroussia; **BURGAUD**, Cédric; **PELLIZZI**, Eleonora; **LAVÉDRINE**, Bertrand; **JANSSENS**, Koen; **NOLF**, Wout de; **NUYTS**, Gert; **VANMEERT**, Frederik; **HELLEMANS**, Kevin. Room-temperature study of iron gall ink impregnated paper degradation under various oxygen and humidity conditions: time-dependent monitoring by viscosity and X-ray absorption near-edge spectrometry measurements. *Analytical Chemistry*, v. 83, n. 7, p. 2589–2597, **2011**. DOI:10.1021/ac1029242.

RRUFF. **R050098.1**. Espectro FTIR-ATR de amostra mineral de atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Proveniência: mina La Farola, Tierra Amarilla, Atacama, Chile. Instrumentos: SensIR Durascope; Nicolet Magna 860 FTIR. Disponível em: <<http://rruff.info/chem=Cu/display=default/R050098>>. Acesso em: 7 maio 2017.

RYCHLÝ, Jozef; **STRLIČ**, Matija. Degradation and ageing of polymers. In: **STRLIČ**, Matija; **KOLAR**, Jana (Ed.). *Ageing and stabilisation of paper*. Ljubljana: National and University Library, **2005**, p. 9-22.

RYDER, Michael L. Parchment—its history, manufacture and composition. *Journal of the Society of Archivists*, v. 2, n. 9, p. 391-399, **1964**.

SAĞIN, Elif Uğurlu; **BÖKE**, Hasan; **ARAS**, Nadir; **YALÇIN**, Şerife. Determination of CaCO_3 and SiO_2 content in the binders of historic lime mortars. *Materials and Structures*, v. 45, n. 6, p. 841–849, **2012**. DOI:10.1617/s11527-011-9802-1.

SALVADÓ, Nati; **BUTÍ**, Salvador; **COTTE**, Marine; **CINQUE**, Gianfelice; **PRADELL**, Trinitat. Shades of green in 15th century paintings: combined microanalysis of the materials using

synchrotron radiation XRD, FTIR and XRF. *Applied Physics A*, v. 111, n. 1, p. 47–57, **2013**. DOI:10.1007/s00339-012-7483-4.

SALVADÓ, Nati; BUTÍ, Salvador; NICHOLSON, James; EMERICH, Hermann; LABRADOR, Ana; PRADELL, Trinitat. Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR. *Talanta*, v. 79, n. 2, p. 419–428, **2009**. DOI:10.1016/j.talanta.2009.04.005.

SALVADÓ, Nati; PRADELL, Trinitat; PANTOS, Emmanuel; PAPIZ, M. Z.; MOLERA, J.; SECO, M.; VENDRELL-SAZ, M. Identification of copper-based green pigments in Jaume Huguet's Gothic altarpieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 9, n. 4, p. 215–222, **2002**. DOI:10.1107/S0909049502007859.

SAN ANDRÉS, Margarita; DE LA ROJA, José Manuel; SANTOS, Sonia; SANCHÓ, Natalia. Patrones de identificación del verdigrís: elaboración a partir de la reproducción de recetas antiguas. In: DIEGO, Celia; DOMINGO FOMINAYA, María; MUIÑA, Iolanda (Ed.). *Fatto d'archimia: Los pigmentos artificiales en las técnicas pictóricas*. Madrid: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Subdirección General de Documentación y Publicaciones, **2012a**, p. 235-257.

SAN ANDRÉS, Margarita; SANCHÓ CUBINO, Natalia; SANTOS GÓMEZ, Sonia; DE LA ROJA, José Manuel. Verdigrís: Terminología y recetas de preparación. In: DIEGO, Celia; DOMINGO FOMINAYA, María; MUIÑA, Iolanda (Ed.). *Fatto d'archimia: Los pigmentos artificiales en las técnicas pictóricas*. Madrid: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Subdirección General de Documentación y Publicaciones, **2012b**, p. 197-233.

SANCHÓ CUBINO, Natalia. *Verdigrís, pigmento histórico de cobre: estudio de su composición y color a partir de reproducciones de antiguas recetas*. Tese (Doutorado) – Departamento de Pintura, Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, **2015**. Disponível em: <<http://eprints.ucm.es/39199/>>. Acesso em 7 mar. 2017.

SANTIS, Alberto de; MATTEI, Elisabetta; PELOSI, Claudia. Micro-Raman and stratigraphic studies of the paintings on the 'Cembalo' model musical instrument (A.D. 1650) and laser-induced degradation of the detected pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, n. 10, p. 1368-1378, **2007**. DOI:10.1002/jrs.1777.

SANTORO, Carlotta; ZARKOUT, Karim; LE HÔ, Anne-Solenn; MIRAMBET, François; GOURIER, Didier; BINET, Laurent; PAGÈS-CAMAGNA, Sandrine; REGUER, Solenn; MIRABAUD, Sigrid; DU, Yann; GRIESMAR, Pascal; LUBIN-GERMAIN, Nadège; MENU, Michel. New highlights on degradation process of verdigris from easel paintings. *Applied Physics A*, v. 114, n. 3, p. 637–645, **2014**. DOI:10.1007/s00339-014-8253-2.

SANTOS GÓMEZ, Sonia; SAN ANDRÉS MOYA, Margarita; BALDONEDO RODRIGUEZ, Juan Luis; RODRÍGUEZ MUÑOZ, Alfonso. Recetas de preparación del verdigrís: Resultados preliminares de la obtención de la variedad conocida como viride salsum. *Pátina*, II, n. 12, p. 41–52, **2003**. Disponível em: <<http://www.escribc.es/patina/12/verdigris.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

SAUSSURE, Ferdinand. *Curso de linguística geral*. 26ª ed. Tradução de Antônio Chelini, José Paulo Paes e Izidoro Blikstein. São Paulo: Cultrix: **1995**.

SCHLEE, Andrey Rosenthal; **GUTIERREZ**, Ester Judite Bendjouya; **COSTA**, Fernando José de Medeiros; **MARAGNO**, Gogliardo Vieira; **OLIVEIRA**, Isabel Cristina Eiras de; **QUEIRÓS**, Pedro Lopes de. *Trajatória e estado da arte da formação em engenharia, arquitetura e agronomia. Volume X – Arquitetura e Urbanismo*. Brasília: Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira (INEP); Conselho Federal de Engenharia, Arquitetura e Agronomia (CONFEA), **2010**. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/observatorioengenharia/files/2012/01/vol10.pdf>>. Acesso em 10/4/2015.

SCHMIDT, K. H.; **MÜLLER**, A. Vibrational spectra and force constants of $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, and $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ with $^{50}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{104}\text{Pd}/^{110}\text{Pd}$ and H/D isotopic substitution. *Journal of Molecular Structure*, v. 22, n. 3, p. 343–352, **1974**. DOI:10.1016/0022-2860(74)85004-0.

SCHRADER, I.; **WITTIG**, L.; **RICHTER**, K.; **VIEKER**, H.; **BEYER**, A.; **GÖLZHÄUSER**, A.; **HARTWIG**, A.; **SWIDEREK**, P. Formation and structure of copper(II) oxalate layers on carboxy-terminated self-assembled monolayers. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 30, n. 40, p. 11945–11954, **2014**. DOI:10.1021/la5026312.

SCIBERRAS, Matthew Joseph. *Substitution in basic secondary Cu(II) chloride minerals*. Tese (Doutorado). University of Western Sidney. Western Sidney, **2013**. Disponível em: <<http://handle.uws.edu.au:8081/1959.7/544221>>. Acesso em: 21 jul. 2017.

SCOTT, David A. *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, **2002**.

SCOTT, David A.; **KHANDEKAR**, Narayan; **SCHILLING**, Michael R.; **TURNER**, Nancy; **TANIGUCHI**, Yoko; **KHANJIAN**, Herant. Technical Examination of a Fifteenth-Century German Illuminated Manuscript on Paper: A Case Study in the Identification of Materials. *Studies in Conservation*, v. 46, n. 2, p. 93–108, **2001a**.

SCOTT, David A.; **TANIGUCHI**, Yoko; **KOSETO**, Emi. The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates. *Reviews in Conservation*, v. 2, p. 73–91, **2001b**. DOI:10.1179/sic.2001.46.2.73.

ŠELIH, Vid Simon; **STRLIČ**, Matija; **KOLAR**, Jana; **PIHLAR**, Boris. The role of transition metals in oxidative degradation of cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 8, p. 1476–1481, **2007**. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.006.

SHAH, Idries. *The Sufis*. London: ISF, 2015 [1964].

SHAHANI, Chandru J.; **HENGEMIHLE**, Frank H. The Influence of Copper and Iron on the Permanence of Paper. In: **NEEDLES**, Howard L.; **ZERONIAN**, S. Haig (Ed.). *Historic Textile and*

Paper Materials. Washington, DC: American Chemical Society, **1986**, p. 387-410. (Advances in Chemistry).

SHAKESPEARE, William. *A Trágica História de Hamlet, Príncipe de Dinamarca*. **1603**. Disponível em: <<http://www.ebooksbrasil.org/adobeebook/hamlet.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2017.

SHORES, Matthew P.; **NYTKO**, Emily A.; **BARTLETT**, Bart M.; **NOCERA**, Daniel G. A structurally perfect $S = (1/2)$ kagomé antiferromagnet. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 39, p. 13462-13463, **2005**. DOI:10.1021/ja053891p.

SILVA, Carlos Eduardo; **SILVA**, Luciana P.; **EDWARDS**, Howell G. M.; **OLIVEIRA**, Luiz Fernando C. de. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 386, 7-8, p. 2183-2191, **2006**. DOI:10.1007/s00216-006-0865-8.

SILVA, Robson Alves da; **MAIA**, Geraldo Arraes; **SOUSA**, Paulo Henrique Machado de; **COSTA**, José Maria Correia da. Composição e propriedades terapêuticas do mel de abelha. *Alimentos e Nutrição Araraquara*, v. 17, n. 1, p. 113-120, **2006**. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/120/133>>. Acesso em: 7 mar. 2017.

SMITH, Cyril Stanley; **HAWTHORNE**, John G. Mappae Clavicula: A Little Key to the World of Medieval Techniques. *Transactions of the American Philosophical Society*, v. 64, n. 4, p. 1-128, **1974**. DOI:10.2307/1006317.

SMITH, Gregory D.; **BURGIO**, Lucia; **FIRTH**, Steven; **CLARK**, Robin J.H. Laser-induced degradation of lead pigments with reference to Botticelli's Trionfo d'Amore. *Analytica Chimica Acta*, v. 440, n. 2, p. 185-188, **2001**. DOI:10.1016/S0003-2670(01)01053-4.

SMITH, Gregory D.; **CLARK**, Robin J. H. Raman microscopy in art history and conservation science. *Studies in Conservation*, v. 46, n. 2, p. 92-106, **2001**. DOI:10.1179/SIC.2001.46.2.92.

SOBRAL, Cristina. Estemática em Português: termos, história, conceitos. *Estudos de Lingüística Galega*, n. 8, p. 205-227, **2016**.

SOUKHANOV, Anne H.; **WATKINS**, Calvert. *The American Heritage dictionary of the English language*. 4ª ed. Boston: Houghton Mifflin, **2006**. Disponível em: <<https://ahdictionary.com/>>. Acesso em 17 fev. 2017.

SOUZA, Luiz Antônio Cruz. *Evolução da tecnologia de policromia nas esculturas em Minas Gerais no século XVIII: o interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar*. Tese (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, **1996**.

STOILOVA, D.; **VASSILEVA**, V. Infrared Spectroscopic Study of Solids in the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) - $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Simonkolleite) Series. *Comptes Rendus de l'Academie Bulgare*

des Sciences, v. 55, n. 7, p. 7–51, **2002**. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/full/2002CRABS.55g.51S>>. Acesso em: 4 mai. 2017.

STREHBLOW, H.-H.; **TITZE**, B. The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS. *Electrochimica Acta*, v. 25, n. 6, p. 839-850, **1980**. DOI:10.1016/0013-4686(80)90036-5.

STRLIČ, Matija; **CIGIĆ**, Irena Kralj; **RABIN**, Ira; **KOLAR**, Jana; **PIHLAR**, Boris; **CASSAR**, May. Autoxidation of lipids in parchment. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 6, p. 886-890, **2009**. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.003.

STRLIČ, Matija; **KOLAR**, Jana (Ed.). *Ageing and stabilization of paper*. Ljubljana: National and University Library, **2005**.

STRLIČ, Matija; **MENART**, Eva; **CIGIĆ**, Irena Kralj; **KOLAR**, Jana; **BRUIN**, Gerrit de; **CASSAR**, May. Emission of reactive oxygen species during degradation of iron gall ink. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 1, p. 66-71, **2010**. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.011.

STROLOVITCH, Devon L. *Old Portuguese in Hebrew Script: Convention, Contact, and Convivência*. Tese (Doutorado). Department of Linguistics, Cornell University, Cornell, **2005**. Disponível em: <<http://www.jmrg.org/strolovitch/disspage/>>. Acesso em: 18 jan. 2017.

SU, Y.-Y.; **MAREK**, M. Cathodic Reduction of Oxides Formed on Copper at Elevated Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 141, n. 4, p. 940, **1994**. DOI:10.1149/1.2054861.

SUN, Yen; **CHEN**, Wei-Liang; **LIN**, Sung-Jan; **JEE**, Shiou-Hwa; **CHEN**, Yang-Fang; **LIN**, Ling-Chih; **SO**, Peter T. C.; **DONG**, Chen-Yuan. Investigating mechanisms of collagen thermal denaturation by high resolution second-harmonic generation imaging. *Biophysical journal*, v. 91, n. 7, p. 2620–2625, **2006**. DOI:10.1529/biophysj.106.085902.

TAVARES, Aurélio de Lyra. *A engenharia militar portuguesa na construção do Brasil*. Rio de Janeiro: Biblioteca do Exército, **2000**.

TÉTREAULT, Jean; **CANO DÍAZ**, Emilio; **VAN BOMMEL**, Maarten; **SCOTT**, David A.; **DENNIS**, Megan; **BARTHÉS-LABROUSSE**, Marie-Geneviève; **MINEL**, Léa; **ROBBIOLA**, Luc. Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours. *Studies in Conservation*, v. 48, n. 4, p. 237–250, **2003**. DOI:10.1179/sic.2003.48.4.237.

TÉTREAULT, Jean; **STAMATOPOULOU**, Eugénie. Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures. *Studies in Conservation*, v. 42, n. 3, p. 141-156, **1997**. DOI:10.1179/sic.1997.42.3.141.

TÉTREAULT, Jean. *Oak Display Cases: Conservation Problems and Solutions*. Canadian Conservation Institute - Institut Canadien de Conservation, **1999**. Disponível em: <<http://www.cci-icc.gc.ca/discovercci-decouvriricc/constreatment-traitementcons/80-eng.aspx>>. Acesso em: 27 fev. 2015.

THEOPHILUS. *On Divers Arts: The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking, and Metalwork*. Traduzido, introduzido e anotado por John G. Hawthorne e Cyril Stanley Smith. New York: Dover, **1979**.

THEOPHILUS. *The various arts*. Traduzido e editado por Charles Reginald Dodwell. Oxford: Clarendon Press, **1961**. (Oxford Medieval Texts).

THOMPSON JR., Daniel V. Liber de Coloribus Illuminatorum Siue Pictorum from Sloane Ms. No. 1754. *Speculum*, v. 1, n. 3, p. 280-307, **1926**. DOI:10.2307/2847412.

THOMPSON JR., Daniel V. More Medieval Color-Making: Tractatus de Coloribus from Munich, Staatsbibliothek, MS. Latin 444. *Isis*, v. 24, n. 2, p. 382-396, **1936**.

TIMÁR-BALÁZSY, Ágnes; **EASTOP**, Dinah. *Chemical Principles of Textile Conservation*. London, New York: Routledge, **2011**. (Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology).

TRENTELMAN, K.; **STODULSKI**, L.; **SCOTT**, David A.; **BACK**, M.; **STOCK**, S.; **STRAHAN**, D.; **DREWS**, A. R.; **O'NEILL**, A.; **WEBER**, W. H.; **CHEN**, A. E.; **GARRETT**, S. J. The Characterization of a New Pale Blue Corrosion Product Found on Copper Alloy Artifacts. *Studies in Conservation*, v. 47, n. 4, p. 217, **2002**. DOI:10.2307/1506782.

VANÝSEK, Petr. Eletrochemical Series. In: **HAYNES**, William M.; **LIDE**, David R.; **BRUNO**, Thomas J. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 96ª ed. Boca Raton: CRC Press; Taylor & Francis, **2015**, p. 5.80-5.89.

VAUQUELIN, M. Mémoire sur la meilleure méthode pour décomposer le chrômate de fer, obtenir l'oxide de chrôme, préparer l'acide chrômique, et sur quelques combinaisons de ce dernier. *Annales de Chimie*, v. 70, p. 70-94, **1809**.

VILARIGUES, Márcia; **MELO**, Maria João; **BABO**, Sara. Uma mão cheia de cores, o século XX e o nascimento da arte moderna. In: **FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN**. *Catálogo Raisoné Amadeo de Souza-Cardoso/Pintura*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, **2008**. v. 2.

VILLELA-PETIT, Inès. Copies, Reworkings and Renewals in Late Medieval Recipe Books. Trad. Jilleen Nadolny. In: **NADOLNY**, Jilleen; **KOLLANDSRUD**, Kaja (Ed.). *Medieval Painting in Northern Europe: Techniques, Analysis, Art History: Studies in Commemoration of the 70th Birthday of Unn Plahter*. London: Archetype, **2006**, p. 167-181.

VILLELA-PETIT, Inès. Recettes de couleurs et analyses scientifiques, esquisse d'une confrontation devant l'œuvre de Giovanni da Modena. *Archives internationales d'histoire des sciences*, v. 49, n. 143, p. 269–280, **1999**.

VITORINO, Tatiana Mendes. *A closer look at brazilwood and its lake pigments*. Dissertação (Mestrado). Departamento de Conservação e Restauro (DCR), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL). Lisboa, **2012**. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10362/10179>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

VITRÚVIO. *Los diez libros de arquitectura*. 2ª ed. Madrid: Alianza Editorial, 2000 [27 a. C.]. (Alianza forma, 133). Disponível em: <http://aparejadoresacc.com/wp-content/uploads/Vitruvio_Polion_Marco.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2016.

VOS, Paula de. European Materia Medica in Historical Texts: Longevity of a Tradition and Implications for Future Use. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 132, n. 1, p. 28-47, **2010**.

WARMOES, Isabelle. La Rationalisation de la Production Cartographique à Grande Échelle au Temps de Vauban. *Bulletin du Comité Français de Cartographie*, n. 195, **2008**, p. 55-66. Disponível em: <<http://www.lecfc.fr/new/articles/195-article-6.pdf>>. Acesso em 10/4/2015.

WIGGINS, Marcie B.; **HEATH**, Emma; **BOOKSH**, Karl S.; **ALCÁNTARA-GARCÍA**, Jocelyn. Multi-Analytical Study of Copper-Based Historic Pigments and their Alteration Products. *Applied Spectroscopy*, **2019**. DOI:10.1177/0003702819856606.

WILLCOX, Michael. Soap. In: **BUTLER**, Hilda (Ed.). *Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*. 10ª ed. Dordrecht: Springer, **2013**, p. 453-465.

WILLETT, Thomas L.; **LABOW**, Rosalind S.; **ALDOUS**, Ian G.; **AVERY**, Nick C.; **LEE**, J. Michael. Changes in collagen with aging maintain molecular stability after overload: Evidence from an in vitro tendon model. *Journal of Biomechanical Engineering*, v. 132, n. 3, p. 31002, **2010**. DOI:10.1115/1.4000933.

WILLETT, Thomas L.; **LABOW**, Rosalind S.; **LEE**, J. Michael. Mechanical overload decreases the thermal stability of collagen in an in vitro tensile overload tendon model. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 26, n. 12, p. 1605–1610, **2008**. DOI:10.1002/jor.20672.

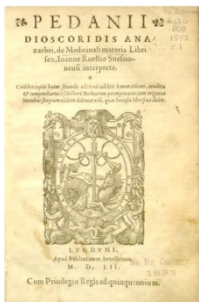
WOUDHUYSEN-KELLER, Renate. Aspects of Painting Technique in the Use of Verdigris and Copper Resinate. In: **WALLERT**, Arie; **HERMENS**, Erma; **PEEK**, Marja (Ed.). *Historical painting techniques, materials, and studio practice: Preprints of a symposium, University of Leiden, the Netherlands, 26-29 June, 1995*. 2ª ed., Lawrence (Kansas, US): Getty Conservation Institute; Allen Press, **1996**, p. 65-69.

WOUTERS, Jan. Protecting cultural heritage: reflections on the position of science in multidisciplinary approaches. *Chemistry in New Zealand*, p. 75-77, **2008**. Disponível em: <http://www.nzic.org.nz/CiNZ/articles/Wouters_72_2.pdf>. Acesso em 14 abr. 2014.

ZENKNER, Thaís Trovão dos Santos. *Legado renascentista e forma urbana: as cidades de São Luís e Belém no século XVII*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Urbano, Centro de Conservação Integrada, Universidade Federal do Pernambuco (UFPE); Departamento de Arquitetura, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). São Luís (MA), **2002**. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br/xmlui/handle/123456789/3365>>. Acesso em 10/4/2015.


ZHANG, Keli; **HONG**, Jianhe; **CAO**, Guihua; **ZHAN**, Dan; **TAO**, Youtian; **CONG**, Changjie. The kinetics of thermal dehydration of copper(II) acetate monohydrate in air. *Thermochimica Acta*, v. 437, 1-2, p. 145-149, **2005**. DOI:10.1016/j.tca.2005.06.038.

ANEXO I – TRANSCRIÇÃO DAS RECEITAS REPRODUZIDAS, NA LÍNGUA EM QUE FORAM OBTIDAS



1 *De materia medica*, de Pedanio **Dioscórides** (séc. I: 50-70 d. C.)

§ 5.79 “verdigris raspado (iós xystós)”

 {1} El cardenillo raído se debe preparar así: en un barril u otro recipiente semejante vierte vinagre muy acre y vuelca encima un recipiente de cobre boca abajo. Es bueno si es abovedado, pero si no, que tenga la base plana por igual, que esté bien fregado y no tenga ningún respiradero. Diez días más tarde levanta el recipiente que ha servido de tapa y ráele el cardenillo que le recorre. O haciendo del mismo cobre una lámina suspéndela sobre el recipiente, de manera que no toque el vinagre, y después de transcurrido el mismo número de días, ráele el cardenillo.

{2} (1) O bien, en el orujo no reciente, que está agrio, oculta un trozo o una lámina o muchas y ráelas del mismo modo. (2) Es posible también hacerlo de limaduras de cobre o de sus láminas, en las que suelen batirse todo alrededor los panes de oro, si se les rocía con vinagre y se les remueve tres o cuatro veces <al día> hasta que se recubran totalmente de cardenillo.

{3} Dicen que el cardenillo se origina también en las minas de Chipre. Un tipo de él florece sobre ciertas piedras de las que contienen el cobre. Otro gotea en una caverna durante los ardores de la canícula. El primero es escaso y buenísimo. El que gotea en la caverna fluye abundante y con buen color, pero es naturalmente de floja calidad por estar mezclado con muchos elementos pedregosos.

{4} Se falsifica con otras muchas mezclas, pero principalmente con éstas: unos, con piedra pómez; otros, con mármol; otros, con caparrosa <la mezclan>. Nos percataremos de la piedra pómez y del mármol, mojando el dedo pulgar de la mano izquierda y frotando sobre él con el de la otra mano un poco de cardenillo; pues sucede que el cardenillo se disuelve en el líquido, mientras que [las partes] el de piedra pómez y el del mármol permanecen sin disolverse y al final se vuelven blancos por la excesiva fricción a la que se le somete y por entreverarse el líquido.

{5} Pero además se detectan también por la presión ejercida por los

dientes sobre ellos, pues, al tritutarlo, el no mezclado cede a ella y no es áspero. El de caparrosa se desvela como tal por el fuego, pues si se espolvorea el cardenillo así falsificado sobre una lámina o sobre un trozo de barro cocido y se coloca cualquiera de estos dos soportes sobre ceniza caliente o brasas de carbón, el que tiene mezcla de caparrosa se altera y enrojece por el hecho de que ésta por naturaleza adopta este color al quemarse.

§ 5.79.6 “verdigris vermicular (skōlex iós)”



{6} Del llamado cardenillo vermicular hay dos especies: uno se extrae excavando y el otro se prepara así: en un mortero de cobre de Chipre provisto de una mano también de cobre, echa media cotila [2] de vinagre blanco y acre, bátilo hasta que se torne viscoso; luego échale dentro 1 dracma [3] de alumbre redondo y de sal mineral transparente o de sal marina lo más blanca y dura posible; y si no la hubiera, igual cantidad de natrón. Después, májalo al sol durante los quemantes ardores caniculares, hasta que se vuelva del color del cardenillo y viscoso [4] por su consistencia, y así, modelándolo en forma de gusanos, semejantes a los de Rodas [5], almacénalo.

{7} Se vuelve muy eficaz y de buen color, si se le añade una parte de vinagre y 2 partes de orina de niño, y, en lo demás, como queda dicho. Algunos, lo mezclan con goma el cardenillo raído, lo moldean en forma de pastillas y lo <venden>, el cual debe reprobarse por malo. Hay un cardenillo que obtienen los plateros, con un almirez y su mano hechos de cobre de Chipre, y, además, con orina de niño, con el cual sueldan el oro.

{8} Los antedichos cardenillos son comúnmente comparables en virtud al cobre quemado, aunque más fuertes en lo relativo a su eficacia. Pero se debe saber que el cardenillo vermicular extraído de mina está a la cabeza de los demás. Le sigue a continuación el raído y después el preparado artificialmente, aunque éste es más mordaz y astringente. El de los plateros es comparable al raído.

{9} Toda especie de cardenillo tiene virtud de astringir, calentar, limpiar de raíz las cicatrices y diluir los humores de los ojos, arrastrar las lágrimas, detener las llagas invasivas, preservar las heridas sin inflamación, y, mezclado con aceite y con cera, de cicatrizar las llagas <antiguas>. Cocidos con miel,

purifican eliminando los callos y limpiando las llagas sucias.

{10} Mezclado con goma amónica en la confección de emplastos pastosos, consumen las fístulas y los callos. Son útiles también contra las hinchazones y las excrecencias de las encías. Aplicados en forma de unción, mezclados con miel, reducen también bastante los párpados hinchados; es menester, después de la unción, darles una pasada con una esponja empapada en agua caliente. Mezclados con resina trementina, con cobre o con natrón, expelen las lepras.

{11} Se debe quemar el tipo de cardenillo que quieras del siguiente modo: muélelo en partículas diminutas y ponlo en una sartén de barro sobre las brasas del fuego, remuévelo hasta que se altere y se vuelva ceniciento de color. Después, enfríalo, almacénalo y úsalo. Algunos lo queman en una olla de barro no cocido tal como ha quedado dicho. Pero no siempre que se quema se cambia al mismo color.

§ V, 79 “**ἰός ξυστός, Verdigris**”



1. You must prepare verdigris this way: after pouring very sharp vinegar into a cask or into another similar container, cover it with an inverted copper vessel; it is good if the cover were concave, but if not, it may be flat. It should also be clean and tight fitting. After ten days, removing the cover, scrape off the verdigris that coats it. Or, after making a thin blade of the same copper, hung it over the container so as not to touch the vinegar and, after the same number of days, scrape it.

2. Or, having stashed among grape pressings that are not fresh and that are growing sour a lump of copper, or a thin blade, or even several thin blades, dig them up after the same number of days. But it is also possible to make it from shavings, or from the thin blades between which gold leaves are placed when they are being hammered out, if one sprinkled them with vinegar and turned them upside down three or four times a day until fully covered with verdigris.

3. And they say that verdigris is also formed in Cypriot mines, one type forming on the surface of some stones that contain copper and the other drips from a certain cave during the burning heat of the Dog Star. They also say that while the former is scarce and of excellent quality and the one deriving from the

cave flows plentiful and nicely colored, it is, nevertheless, inferior because it contains many stony elements.

4. It is adulterated with many different things, but especially with these: for some mix it with pumice stone, others with marble, and others with copper sulfate. We shall detect the pumice stone and marble by wetting the thumb of our left hand and rubbing against it a bit of verdigris with the other thumb. It happens that the unadulterated verdigris dissolves, while that with pumice stone or marble does not and becomes finally all white from much rubbing and from the absorption of moisture.

5. And that is not all; we shall detect adulterants also by the pressure that teeth exert on it: for that which is pure gives, being smooth and not rough. Copper sulfate is detected with fire. For if one, after sprinkling on a thin blade or on a potsherd verdigris that was adulterated in this manner placed either of these on warm ashes or coals, the copper sulfate changes and grows red because it naturally has that kind of color when burned.

6. *los scolycos*. There are two types of the so called *ios scolycos*, for one is mined, and the other is prepared this way: after pouring into a mortar of Cyprian copper, equipped with a pestle made of the same material, one half cotyle white harsh vinegar beat it until it becomes sticky, then add four drachmai of round alum and of mined salt that is translucent, or of very white and solid sea salt, otherwise an equal amount of soda. Then beat it <in> the sun, during the heat of the Dog Star, until it becomes rusty in color and wrinkled in appearance, and thus shape it into worms similar to the Rhodian and store.

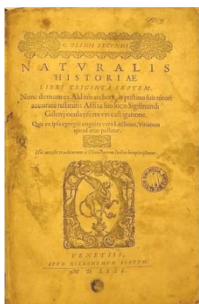
7. It does become very strong and very well colored if one part vinegar and two parts urine of a child were added and all else were done as was indicated. But some mixing with verdigris that did not pass muster gum, mold it and sell it; you must reject it because it is ineffective. There is also a kind that goldsmiths make with a mortar and a pestle of Cyprian copper, and with a child's urine, which they use to solder gold.

8. In general, the verdigris that were mentioned above are equivalent to burned copper and have formidable strength. But one must know that the mined is the best among them, next best is that which is scraped, and then that which is made. Even this one is, indeed, rather biting and binding, while the one of the

goldsmiths' corresponds to the scraped.


9. All verdigris can bind, warm, wipe off and thin out eye scars, cause tearing, control spreading ulcers, maintain injuries free of inflammations, and with oil and wax cicatrize old wounds. Boiled with honey, they clear completely calluses and the sordid elements of sores.

10. Compounded with gum ammoniac into salves, they melt away fistulous sores and calluses, and they are useful for growths and bumps on the gums. Smeared on with honey, they thin the eyelids quite a bit; but after the smearing, one must foment the eyelids with hot water, using a sponge. Compounded with turpentine and copper sulfate or soda, they get rid of leprosy. 11. You must burn whichever verdigris you have chosen this way: breaking it into large pieces and placing it in a clay pan, rest it on very hot coals and stir until it changes color and becomes somewhat ashen; then, after cooling it, store and use it. Some burn it in an unbaked pot as described earlier, but it does not always change into the same color when burned.



2 *Naturalis historia*, de Caio **Plínio** [Segundo] (séc. I: 77-79 d. C.)


§ 34.26 “verdigris”

 [1] On fait aussi un grand emploi du vert-de-gris. Il se prépare de plusieurs manières : tantôt on le détache tout formé du minerai d'où on tire le cuivre par le feu; tantôt on perce le cuivre blanc, on le suspend dans des tonneaux, sur du vinaigre; ces tonneaux sont fermés avec un couvercle de cuivre; le vert-de-gris ainsi obtenu est bien meilleur que celui que donnent les écailles. Quelques-uns plongent des vases de cuivre blanc dans des pots de terre remplis de vinaigre, et ils les raclent au bout de dix jours. D'autres les couvrent de marc de raisin, et les raclent après un nombre pareil de jours. D'autres arrosent de vinaigre la limaille de cuivre, et la remuent plusieurs fois par jour avec des spatules, jusqu'à dissolution complète.

[2] D'autres aiment mieux triturer cette même limaille avec du vinaigre, dans des mortiers de cuivre. Mais la méthode la plus prompte, c'est de jeter dans du vinaigre des rognures de cuivre corinaire. On sophistique le vert-de-gris, surtout celui de Rhodes, avec du marbre pilé; d'autres se servent de pierre-ponce ou de gomme, mais la falsification qui trompe le plus, c'est le noir de

cordonnier. On reconnoît les autres en mâchant la substance, qui craque sous la dent; pour cette dernière on emploie une pelle à feu.

[3] Le vert-de-gris pur garde sa couleur; falsifié avec le noir, il devient rouge. On se sert encore de papyrus macéré préalablement avec de la noix de galle : le papyrus noircit immédiatement, dès qu'on y applique du vert-de-gris. On le reconnoît aussi à la vue: falsifié, il n'est pas d'un vert franc. Mais, soit pur, soit sophistiqué, le mieux est de le laver, de le faire bien sécher, de le calciner dans un plat de terre neuf, et de le remuer jusqu'à incinération complète; puis on le triture, et on le garde pour le besoin. Quelques-uns le calcinent dans des vases de terre crue, qu'ils laissent sur le feu jusqu'à ce que la terre soit cuite; d'autres ajoutent de l'encens mâle. On lave le vert-de-gris comme la cadmie. Il est excellent dans les collyres, l'action mordante de cette substance étant avantageuse dans le larmolement; mais Il est nécessaire de laver avec de la charpie imbibée d'eau chaude, jusqu'à ce que la sensation âcre cesse de se faire sentir.


 Verdigris [1] is also applied to many purposes, and is prepared in numerous ways. Sometimes it is detached already formed, from the mineral from which copper is smelted: and sometimes it is made by piercing holes in white copper, and suspending it over strong vinegar in casks, which are closed with covers; it being much superior if scales of copper are used for the purpose. Some persons plunge vessels themselves, made of white copper, into earthen pots filled with vinegar, and scrape them at the end of ten days. Others, again, cover the vessels with husks of grapes,[2] and scrape them in the same way, at the end of ten days. Others sprinkle vinegar upon copper filings, and stir them frequently with a spatula in the course of the day, until they are completely dissolved. Others prefer triturating these filings with vinegar in a brazen mortar: but the most expeditious method of all is to add to the vinegar shavings of coronet copper.[3] Rhodian verdigris, more particularly, is adulterated with pounded marble; some persons use pumice-stone or gum.


The adulteration, however, which is the most difficult to detect, is made with copperas;[4] the other sophistications being detected by the crackling of the substance when bitten with the teeth. The best mode of testing it is by using

an iron fire-shovel; for when thus subjected to the fire, if pure, the verdigris retains its colour, but if mixed with copperas, it becomes red. The fraud may also be detected by using a leaf of papyrus, which has been steeped in an infusion of nut-galls; for it becomes black immediately upon the genuine verdigris being applied. It may also be detected by the eye; the green colour being unpleasant to the sight. But whether it is pure or adulterated, the best method is first to wash and dry it, and then to burn it in a new earthen vessel, turning it over until it is reduced to an ash;[5] after which it is pounded and put by for use. Some persons calcine it in raw earthen vessels, until the earthenware becomes thoroughly baked: others again add to it male frankincense.[6] Verdigris is washed, too, in the same manner as cadmia.

It affords a most useful ingredient for eye-salves, and from its mordent action is highly beneficial for watery humours of the eyes. It is necessary, however, to wash the part with warm water, applied with a fine sponge, until its mordency is no longer felt.

§ 34.28 “verdigris scolex”

 [1] Il est une autre espèce de vert-de-gris qu'on nomme scolex. On l'obtient en triturant, dans un mortier de cuivre de Chypre, de l'alun et du sel, ou un poids égal de nitre, avec du vinaigre blanc aussi fort que possible. Cette opération ne se fait que dans les jours les plus chauds, vers le lever du Chien. On triture le tout jusqu'à ce que le mélange devienne vert et prenne un aspect vermiculé, d'où le nom qu'il porte. Pour l'avoir meilleur et plus beau, on mêle à deux parties de vinaigre une partie d'urine d'enfant impubère. Le scolex a dans les médicaments le même emploi que la santerne, qui, avons-nous dit (XXXII, 29), sert à souder l'or; et, l'un et l'autre, le même que le vert-de-gris. On obtient aussi du scolex natif en raclant le minerai de cuivre, dont nous allons parler maintenant.


 There is another kind of verdigris also, which is called “scolex.”[1] It is prepared by triturating in a mortar of Cyprian copper, alum and salt, or an equal quantity of nitre, with the very strongest white vinegar. This preparation is only made during the hottest days of the year, about the rising of the Dog-star. The whole is triturated until it becomes green, and assumes the appearance of small

worms, to which it owes its name. This repulsive form is corrected by mixing the urine of a young child, with twice the quantity of vinegar. Scolex is used for the same medicinal purposes as santerna, which we have described as being used for soldering gold,[2] and they have, both of them, the same properties as verdigris. Native scolex is also procured by scraping the copper ore of which we are about to speak.




3 *De coloribus et artibus romanorum*, de **Erácio** e pseudo-Erácio (séc. VIII-XIII)

§ I.xi “verde para escrita”

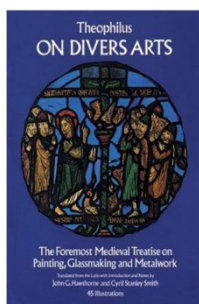
 Of a green colour for writing} If you wish to embellish your writing with a green colour, mix vinegar together with strong honey, and then cover up the vase itself in very hot dung ; and so take it out after twelve days shall have elapsed.

§ III.XXXVIII “verde de sal”

 [273] How to make a green colour from salt. — I have often mentioned a green colour, and now I will tell you how I make it. I take a piece of oak, of whatever length and breadth I please, and scoop it out into the shape of a scrinium. I then take copper, and cause it to be hammered out into plates as long as I choose ; that is, so that their length may cover the breadth of the hollow wood. Afterwards I take a ladleful of salt, and pressing it strongly down, I put it into the fire for a night, and cover it up with coals ; and the next day grind it very carefully upon a dry stone. I then take small twigs, and place them in the aforesaid wood, so that two parts of the hollow wood may be underneath and the third above. Then smearing the copper-plates on both sides with honey, I sprinkle the salt all over the honey, then shake the plates over the ladle to avoid waste, and then place the plates upon the twigs. I next cover up the hollow wood with another piece made for this purpose, and lute it all round with clay well mixed with asses’- dung. But before I cover up the hollow wood, I pour into it hot vinegar or hot urine, so as to fill one-third part of it, and then cover it up, and afterwards do as before directed with this colour.

§ III.XXXIX “verde”

🇬🇧 [287] A manner of making green with copper or brass. — Fill a basin with white wine vinegar, and put into it strips of copper, and throw into it any other copper that you can procure ; let it remain there for the space of one, two, or three months, and you will then find an excellent green colour.



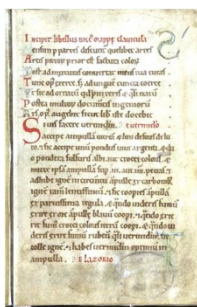
4 *Schedula diversarum artium*, de **Teófilo** (sécs. XI-XII)

§ 35 “verde de sal”

🇬🇧 If you want to make a green pigment, take a piece of oak wood, as long and as wide as you wish, and hollow it into the shape of a little chest. Then take some copper and thin it out into sheets of any desired width but of a length sufficient to span the [inside] width of the chest. After this take a flat pan full of salt and, pressing the salt down firmly, put the pan in the fire and cover it with [glowing] coals for the night. Next morning grind the salt very carefully on a dry stone. Get some thin twigs and place them in the above-mentioned chest in such a way that two thirds of the cavity are beneath [the twigs] and the other third is above them. Smear the copper sheets on both sides with pure honey and sprinkle the ground salt on them. Then lay them next to each other on the twigs and cover them carefully with another piece of wood, fitted for the purpose, so that no vapors can escape. Next, in the corner of this piece of wood drill a hole through which you can pour in heated vinegar or hot urine until a third of [the chest] is filled; then block up the hole. Put this chest in a place where you can pile dung all over it. After four weeks pry of the lid, scrape off whatever you find on the copper, and keep it. Put [the copper] back again and cover it as above.


§ 36 “verde espanhol”

🇬🇧 Now if you want to make Spanish green, take thinned-out copper plates, scrape them carefully on both sides, moisten them with pure hot vinegar without honey or salt, and lay them together in a smaller wooden chest in the same way as above. After two weeks inspect and scrape them, and continue doing this until you have enough pigment.




5 *Mappae clavicula* (séc. IX-XII)


§ v “verde bizantino”

 If you wish to make Byzantine green, take a new pot and put sheets of the purest copper in it; then fill the pot with very strong vinegar, cover it, and seal it. Put the pot in some warm place, or in the earth, and leave it there for six months. Then uncover the pot and put what you find in it on a wooden board and leave it to dry in the sun.


§ vi “verde de Rouen”

 If you wish to make Rouen green, take sheets of the purest copper and smear them all over with the best soap. Put the sheets into a new pot and then fill it with very strong vinegar. Cover it, seal it, and put it in a warm place for 15 days. Then uncover the pot, shake the sheets over a wooden board and put [the product] in the sun to dry.


§ 80 “verde”

 Take 6 *minas* of salt and 4 *minas* of filings or scrapings [of copper]. Mix the filings in a pot with ground salt, sprinkling vinegar over them, and leave for 3 days and you will find it has turned green.


§ 96 “verde”

 Coat copper, beaten out into sheets, with honey or the froth of cooked honey and put beneath it in a pot broad laths of wood, and pour over it a man’s urine. Let it stand, covered, for 14 days.

§ 106 “verdigris”

 Take very clean copper leaf and hang it over very sharp vinegar. Leave it undisturbed in the sun for 14 days. Open it up, take away the leaf and collect the efflorescence; and you will make the cleanest verdigris.

§ 221-D “verdigris”

 Take copper strips, and scrape them down well, and hang them over vinegar. Scrape off and gather the stuff that collects on it.




6 *De coloribus faciendis*, de Pietro Di Sant **Audemar** (sécs. XIII-XIV)

§ 151 “verde de sal”


🇬🇧 Wet plates of copper or basins,¹ cut into pieces or strips, all over with pure wine, without water, or else with the vinegar. Afterwards spread salt well and evenly over the metal, so that the copper may be entirely covered, but very thinly and evenly, because, if it be covered too thick, the colour will not be good. You must have a vase prepared for the purpose, either of earth or of wood, in the bottom of which you must pour a little wine or beer, or stale urine, which is better than fresh, and place the copper, salted as before directed, inside the vase. But, in order that it may not slip into the wine or urine, let it be supported by putting a piece of wood over the jar, to which the said slips or curved pieces (if formed by cutting up basins or cups) must be suspended side by side, so as not to touch one another. Then stop up the mouth of the jar, lest any dung should fall into it, and put plenty of horse-dung all round it, and under it and over it, and leave it in that manner to heat in the dung for 8 or 9 days, and you will then find your salt turned green, and of an excellent colour. The hotter the dung is, the sooner it will be done. You may, if you like, wait for 17 or 18 days before you uncover it and remove the colour. And in winter and summer, according as you find the heat of the dung greater or less, you will so time your work; and also according to whether the plates are made of copper or brass, as aforesaid, knowing that if they are of copper the work will be done — i.e. the colour will be made sooner; but if they are made of brass it will be longer before it is made. Heat accelerates the formation of the colour, cool weather retards it, and cold stops it altogether : it must also be remarked, that if the vase is covered with dung in a horse-stable, or in some other warm and close space, it is better, and the work will progress more rapidly, because it is better warmed. The same thing can be done in the heaps of grape-skins by the wine-presses. You must then scrape and shave off the colour with a knife, or any other instrument, from the aforesaid plates, and if you find that any white salt has remained mixed with the green colour, you need not be vexed at it, but just pick it out with a knife or with your hand ; and you must afterwards wash these tablets with water, preserving the water, if necessary. Then wash, scour, and clean them a second time, with wood-ashes, rubbing them down with a linen

cloth before you put fresh salt upon them, lest, if any of the old remained upon it, it should be a hindrance. You must allow the water of the first washing, which was done without the ashes, to remain quiet, so that you may collect the colour which sinks to the bottom, throwing away the supernatant water.


§ 152 “verde”

 How to make and temper white and green. — White and green colours, without salt, are made and tempered as follows : Pour very strong vinegar into a vase, and place twigs of trees across it inside the vase, and then place strips of lead, and other strips of copper or brass, suspended in the air by means of the twigs, so as not to touch the vinegar or each other. Then close the vase very carefully, and lute it with clay or cement, or wax, so that there may not be the least hole through which the vinegar may exhale. Then cover it with horse-dung, and, after 30 days, on account of the acidity of the vinegar or the wine — for the wine, on account of the heat of the dung, will become vinegar — on account, I say, of the acidity of the wine or vinegar, the copper or brass will be found to be turned green, and the lead white.

§ 155 “verde grego”


 How to make the green from brass which is called Greek or common green) — If you wish to make the copper-green which is called Greek, take a new jar, or any other concave vase, and put into it the strongest or most acid vinegar, so as not to fill it, and put strips of very clean copper or brass over the vinegar, so that they may not touch the vinegar or each other, being suspended to a stick placed across the vase. Then cover the vase and seal it, and put it into a warm place, or in dung, or under ground, and leave it so for six months, and then open the vase and scrape and shake out what you find in it, and on the strips of metal, into a clean vase, and put it in the sun to dry.

§ 156 “verde rotomagense”


 To make Rothomagensian green? — If you wish to make Rothomagensian green, take strips of very pure copper or brass, smear them over with good soap, and put them into a clean vase made for this purpose, and pour into it some pure vinegar ; then suspend the strips of copper or brass in the

vase to a stick stretched across it, which should be placed as high up as possible, so that the strips may not touch each other or the vinegar. Then cover up the vase and seal it, and put it into a warm place, such as horse-dung, or the refuse of the wine-press ; or, in winter, cover up and bury the vase in a deep hole under ground, and thus leave it for one month ; then open it, and shake and scrape off what you find upon the strips, putting it in a bason or an earthen vase ; place it in the sun to dry, and preserve it for use.


§ 157 “verdigris para escrita”

 Also, how to make verdigris for writing.— Whoever wishes to make a green colour for writing, let him pour into a copper or brass vessel equal quantities by weight of honey well mixed with vinegar, and then bury the vessel in horse-dung, in the hottest part of the heap. After 12 days are passed, he may take the colour out of the vase, scraping it out ; then dry it in the sun, and keep it for use.

§ 159 “verde”

 Also to make green. — If you wish to make a green colour, take urine, or vinegar, and put it into a vase, and make a plate of brass, and place it over the liquid in the said vase so as not to touch the urine, and afterwards set the vase in a warm place and cover it up for 9 days, then take it out and collect the colour which is produced.

§ 160 “verdigris”

 Also verdigris is thus made. — Take vinegar and put it into a brass or copper vase, and place it on the coals so as to boil strongly, skim it well, and grind it with a little alum upon a marble slab. Afterwards put it in a brass vase, and then leave it to settle for a day or two. Then pour off the super natant liquor which floats over the dregs at the bottom into an other vase, separating it from the before-mentioned impurities, and put it away and keep it for use. Then pour more vinegar into the aforesaid sediment, and mix it well. Leave it so for four days, so that everything may settle, and it will then be good green. But if it is too clear or liquid, put it upon lighted charcoal without flame, so that it may boil a little and thicken, and then put it into the vase, and keep it for use.

THE tract which is here published for the first time in extenso, under the title *Liber de Coloribus Illuminatorum sive Pictorum*, occupies fol. 140r-140v in the cyclopaedic *Slane MS.* No. 1751, in the British Museum.²

Of the provenance of the manuscript nothing definite is known. The methods described are those of all Europe at the end of the fourteenth century; only in the gilding recipes may we see certain French characteristics, such as the use of unburnished leaf gold as a pigment.²

The specific mention of three French cities, Rouen, Tours, and Paris,¹ in the *Liber de Calceabus*, makes it likely that the tract was written in Northern Europe, and probable that it was written in France. Further evidence may be seen in the use of such words as *accusacio* and *gorma*; above all, the text is in part closely related to that of the *Liber de Calceabus Fucindis* of Pierre de St Omer (i.e.

The script of the book is pretty surely French. It is written in good clear hand, with no German characteristics, and obviously dates from the fourteenth century.¹ Professor Hawkins, who has kindly examined the autograph copy, is of the opinion that it cannot have been written much before the end of the fourteenth century; it is, therefore, one of the latest of the purely mediæval treatises dealing with the technical art of illumination. It stands in a long line of such manuscripts, beginning in the Middle Ages, with the *Compositio[n]e et figuris romanis, græcis et aliis etc.*, and continuing

¹ For an analysis of the contents of this MS., see S. Aynrough, *A Catalogue of the (Honor) MSS. possessed by the British Museum* (5 vols. pagged continuously). London, 1798, Index II (following p. 305), vol. "E184." The *Libro del Colubario* is item No. 22 in the MS. (see esp. vol. p. 302).

² See § vii infra. ³ See §§ vi, vii infra.

⁴ Printed and translated by Marshall, op. cit., p. 118 f.

⁵ In Bionchi, *op. cit.*, pp. 31, 80.

⁶ *Edificios capitul nonnatusque* Llaneros Ave., i. Col. I., ed. L. A. Marroto, *Antropología Indiana* (Medellín), II, 959-985; Lima, No. 798.


p. 295 “verdigris”

p. 295 “verde de Rouen”

p. 297 “verde para escrita (1)”

p. 297 “verde para escrita (2)”


p. 303 “verde”

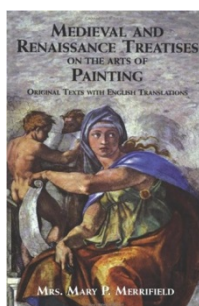
 White and green pigments are made and distempered as follows. Put little rods across the top of a vessel filled with very strong vinegar, and lay

sheets of lead or copper on them. Then close the vessel up carefully, and Jute it with clay or plaster or wax, so that no vent may remain through which evaporation might take place. Then after thirty days the vessel is opened, and the copper will be found all green, but [the lead], white, from the acidity of the wine.

8 *De diversis coloribus*, de Giovanni Alcherio (séc. XIV-XV: 1398-1411)


§ 331 “verde para escrita”

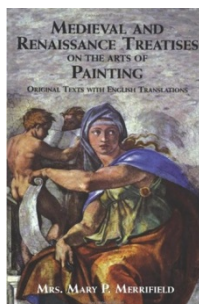
 To make a green colour for writing. — Mix good vinegar with sour honey, and put it in a [copper] vessel under very hot dung. In 12 days it will be of a beautiful green.




9 *Experimenta de coloribus*, de Giovanni Alcherio (séc. XV: 1409-1411)

§ 7 “verde”


 7. To make azure. — Take very thin plates of fine silver, as many as you like. You must also have a glazed earthen jar, with a cover; and on the middle of the under part of this cover there must be a small hook, to which you must hang the silver plates with a silver thread, so that they may not touch each other; and put very strong vinegar into the said jar, so as not to touch the plates, but to reach near them; and close carefully the said cover with a piece of linen and with glue, and put the jar for 15 days under dung, or over a slow fire or under the refuse of grapes. Afterwards scrape off the azure which you find upon the plates, and if you want more azure, do the same with the plates as you did before.



§ 8 “verde”

 8. Green from copper or brass is made in the same manner with plates of brass, as was directed to be done with silver plates to make blue.

§ 28 “tinta verde para escrita”

 To make a green ink for writing. — Take of good vinegar oz. ij., sal ammoniac oz. ij., common salt oz. ij., brass filings oz. ij., put them all together in a glass flask for six days, and it will make a green ink, which you must strain and keep for use.

§ 43 “verdigris”

🇬🇧 If you wish to make verdigris, take a brass vase, and put urine into it to the depth of one finger’s breadth. Add a little sal ammoniac to it, and expose it to very strong sunshine until it is dry, when you must scrape off whatever you find in the vase, and it will be very good verdigris.



10 *Liber diversarum artium* (Ms. **Montpellier**, séc. XV: 1400-1430)

§ 1.16.2 “verde grego”

🇬🇧 If then you want to make Greek green, take a new pot, and put in it sheets of the purest copper tablets, and fill that pot with the strongest vinegar, and cover it, and seal that pot and put it in some warm place or in dung, or underground, for at least six or seven months, then take that pot, and put what you find in it onto a wooden board, and put it in the sun to dry.

§ 1.16.3 “verde de sal”

🇬🇧 Preparation. Green is made thus. First salt shall be calcined, then thoroughly ground, then copper tablets, rasped, spread with cooked honey on both sides and sprinkled with salt, are put in an oak container such that the vinegar does not touch them, and hot vinegar or urine is poured in underneath, and the vessel is covered; and put it in dung heap, and after four weeks it is taken out and the accumulation [i.e. the pigment] is collected.

§ 1.16.4 “verde de Rouen”


🇬🇧 If you want to make Rouen green, take sheets of purest copper, and polish [or: ‘file’] them, and spread all over with the best soap, and put them into a new pot and fill that pot with the strongest vinegar, and cover and seal it and put it in some warm place and leave it thus for one month or fifteen days, and then open the pot, and dry in the sun what you find in there.

§ 1.16.5 “verde espanhol”


🇬🇧 Preparation. If, then, you want to prepare or make Spanish green, take thinned tablets of copper and rasp them carefully on both sides, and pour hot pure vinegar over them, without honey and salt, and put them together in that

wood [container] or vessel, not touching the vinegar, and after two weeks check, and scrape; and do thus until it will suffice you.


§ 1.16.9 “**flor de cobre**”

 Note. In what way you make flower of copper: take *calcucecumenon*, sal ammoniac, Yemeni alum, all three parts equal, grind it all, and put in very strong vinegar, and it will make ‘flower of copper’ in one day.


§ 1.16.10 “**verdigris**”

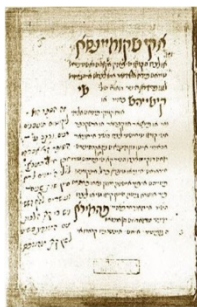
 Preparation. To the same purpose, concerning that which is called elsewhere ‘*iarin*’ [i.e. verdigris], how you should make it: take sheets of copper [or: ‘copper alloy’] and rub them well and suspend them over vinegar, and the accumulation [i.e. the pigment] which it [eventually] produces, collect and scrape off, but [be sure to] cover the vessel with a covering and put it in a warm place such as dung.

§ 1.16.11 “**verde da Babilônia**”

 Note.⁹ *To have green of Babylon [take] ten b. p[ounds?] of semare; five of alcus; and 2 of nesedar; and put it all together and put over it four ounces of wine, on the fire, and make it boil for one hour of the day, and afterwards put [off], and, when you want to work on a task it will be green and beautiful.*


§ 1.16.12 “**verde da Babilônia**”

 It shall be explained. Take ten ounces weight of copper green, and five of *alcus*, i.e. burned copper alloy, and two ounces weight of sal ammoniac, and put them together, and put in some vessel, and put in it four ounces of the strongest vinegar and make it boil for one hour of the day, and take it off the fire and leave to cool, and when you will want to work with it, it will be very green and the best.




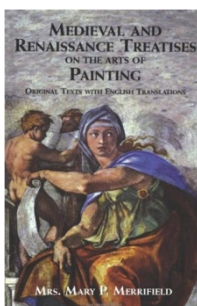
11 *O libro de komo se fazen as cores* (séc. XV)

§ 11 “verdigris”

 In order to make very fine verdigris, take very thin leaves of copper foil and moisten them in very hot and strong vinegar. And put them in a pot leaning on its side, and smear the mouth of the pot with honey and cover it with potsherds, and bury it under the manure of large animals, and let it stand there for thirty-one days. And after these days take the pot out and you will find verdigris, and scrape it with a spatula. And [7v.] if you want to make more, repeat as directed, and you will have good verdigris.


§ 12 “verdigris”

 On another kind of verdigris. Take a bowl and half-fill it with well-putrid urine, and take a brass basin, very well washed from bottom to top, and place it above the bowl so that the urine does not come within two fingers' distance of the bottom of the basin. And the bottom of the basin should be smeared with good honey, the basin should be half-filled with that same urine, And above it place another bowl upside down, and above the bowl place coverings for pack mules, and pour the urine from the basin into the bowl underneath. And look at the bottom of the basin and you will find the honey that you placed there has become verdigris. And scrape it with a spatula and [8r.] keep it in paper. And if you wish to make more green, smear the bottom of the basin with honey and do as you did before, and this way you will make as much as you wish.




12 *Segreti per colori* (Ms. **Bolonhês**, séc. XV)


§ 82 “verdigris”

 To make verdigris. — Take very thin slips of copper, and put them into a vase, and then place the vase three palms deep in horse dung, underground, in a damp place, and let it remain thirty or forty days ; then take it out, and rub the slips well with very strong vinegar ; then put them back under the dung in the vase, and let them remain well covered for the space of one month, when the verdigris will be formed.


§ 83 “verdigris”

 To make verdigris. — Take a copper pot, with a cover that can be luted on to it, and fill it with very strong vinegar, then put on the cover, and let it remain sixty or seventy days underground in a warm and damp place ; then take out the vase, and scrape away the verdigris that adheres to the bottom; then put back the vinegar, and return it as before, and continue this as long as any of the basin remains.


§ 84 “verdigris”

 To make verdigris. — Take plates of copper, and suspend them over the vapour of strong vinegar in a jar covered with clay and well closed, so as to be air-tight ; then put the jar into dung or the refuse of grapes, in the time of the vintage, for the space of fifteen days, when you must open the jar, and you will find the verdigris adhering to those plates. Scrape it away, and return it as before.

§ 85 “verdigris”

 To make verdigris. — Take very thin copper and cut it into pieces of half an ounce or one ounce each ; arrange them in a glazed vase with common salt — that is to say, one stratum of copper and another of salt; then fill the vase with strong vinegar, and cover it with lutum sapientia?; put it under ground in a damp and warm place for a month, and you will have good verdigris.


§ 95 “verdigris”

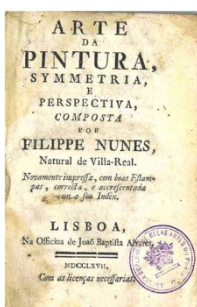
 To make good green. — Take honey and strong vinegar of each as much as you like, and incorporate them very well together ; then put the mixture into a well-luted copper vase, place the jar a foot deep in every direction in warm dung, in a place where the sun shines strongly, and let it remain so for a fortnight ; then take it out, and you will find all the matter converted into fine verdigris of a perfect kind.



13 *Ricette per far ogni sorte di colori* (Ms. Pádua, séc. XVI-XVII)


§ 130 “verdigris”

 To make verdigris. — Take pieces of copper anointed with purified honey, and fasten them to the cover of a well- glazed pipkin, which must be full of hot vinegar made with strong wine ; then cover it and place it in a warm situation for 4 or 5 weeks, and when you uncover it, remove the colour which you will find on the pieces of copper, and it will be most beautiful.



14 *Arte poética e da pintura, e symmetria, com principios da perspectiva*, por **Filippe Nunes** (séc. XVII: 1615)

p. 122 “verdete”


 Laguna interprete de Dioscorides ensina a fazer Verdete, a que chama raspado nesta forma. Tomay hua vazilha de vinagre muito forte, & pondelhe na boca (que não chegue ao vinagre) huas laminas de cobre, & tapay logo a panella que não fique por onde respirar, & deixaya estar dez dias, depois tiray as laminas, & raspay o verdete, & tornay a fazer o mesmo. Outros tomão as limaduras do cobre, & com vinagre bem forte, & tapão a panella muito bem sem respirar, & e a poem ao sol no estio, & no inverno sobre fornos, atè que fe componha hum cousa e outra.

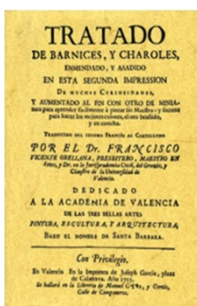
Pramontes o enfina a fazer deste modo. Tomarão vinagre forte, & de laminas de arame limpo de todo pô, & ferrugem, oito onças de sal comum, quatro onças de rasuras de vinho tinto, duas onças de sal Armenico, mea onça, & tres onças de agoa forte e destemperada com o vinagre, & estarão as outras cousas todas em pô, o vinagre seja sem medida, & quanto mais melhor, por que se fica sempre he bom. Tudo isto porão em hua panella vidrada, & tapalaão muito bem & barrada, que não respire. Depois pôdea debaixo do esterco por quinze dias, depois tiraya & esbarrava, & tiraylhe o vinagre pouco & pouco, tomay então o Verdete que fica em hua caixa de pão, & tapandoa muito bem a tornay a por debaixo do esterco por oito dias, & então o tiray & o uzareis deste modo.



15 *Recueil des essais des merveilles de la peinture*, por Pierre Le Brun (**Ms. Bruxelas**, séc. XVII: 1635)


§ 10 “verdet”

 “Verdet” 4 is made of brass or copper filings, sprinkled with urine and sal ammoniac, then dried in the sun on a board, and sprinkled [with the same] until they become green.




16 *Tratado de Barnices, y Charoles, enmendado, y añadido en esta segunda impression de muchas curiosidades, y aumentado al fin con otro de miniatura para aprender facilmente a pintar sin Maestro; y secreto para hacer los mejores colores, el oro bruñido, y en concha* (séc. XVIII: 1755)

p. 87 “verdigris vermicular”

 Toma una parte de Vinagre blanco, y dos de orines podridos, echalo todo en almirès de cobre, rebuelvelo con la mano de lo mismo, hasta que venga espeso; despues añadele sal, y alumbre la veinte y quatrena parte, y dexalo al Sol hasta que cuaxe, y seque.

p. 117 “verdigris vermicular”

 Toma una parte de vinagre blanco, y dos de orines podridos, echa esto en un Almirèz de cobre, y con mano de lo mismo rebolverás, hafta que se espese, añadele luego sal, y Alumbre la veinte y quarta parte, dexando al Sol hasta que se quaxa, y seca.

ANEXO II – ASSOCIAÇÃO DE RECEITAS E RESUMO DOS RESULTADOS

TRATADO OU RECEITUÁRIO	PIGMENTO/ RECEITA	CÓDIGO DA AMOSTRA	GRUPO/SUBGRUPO	ASSOCIAÇÃO, ESPECTRO μ -FTIR, OBSERVAÇÕES
<i>De materia medica</i> Pedanio Dioscórides (Séc. I)	§ 5.79 “verdigris raspado (iós xystós)”	CSAC-2s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ms. Montpellier, § 1.16.5 Figura III.2.2.4
	§ 5.79{2}(1) “verdigris raspado (iós xystós)”	CIAC-10d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.1
	§ 5.79{2}(2) “verdigris raspado (iós xystós)”	CIAC-10d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dioscórides, § 5.79{2}(1) Figura III.2.2.1
	§ 5.79.6 “verdigris vermicular (skōlex iós)”	CIAC-Sal/Alu-nd		sem sucesso
<i>Naturalis historia</i> Caio Plínio [Segundo] (Séc. I)	§ 34.26(1) “verdigris”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
	§ 34.26(2) “verdigris”	CIAC-10d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dioscórides, § 5.79{2}(1) Figura III.2.2.1
	§ 34.26(3,4,5,6) “verdigris”	CIAC-10d-b	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.13
		CIAC-10d-b-solução		não analisada
	§ 34.26(3,4,5,6) (variação) “verdigris”	CICV-10d-a	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.14
		CICV-10d-b	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.15
		CICV-10d-b-solução		não analisada
	§ 34.28 “verdigris skolex”	CIAC-Sal/Alu-nd		Dioscórides, § 5.79.6 sem sucesso
<i>De coloribus et artibus romanorum</i> Erácio e pseudo- Erácio (Séc. VIII-XIII)	§ I.xi “verde para escrita”	CIAC-Mel-12d		sem sucesso
	§ III.XXXVIII “verde de sal”	CSAC-Mel/Cal-4s	III-b $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{CuCl}$	Figura III.2.2.25
	§ III.XXXVIII (variação) “verde de sal”	CSCC-Mel/Cal-4s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.2
	§ III.XXXVIII (variação) “verde de sal”	CSAC-Mel/Sal-4s	III-b $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{CuCl}$	Figura III.2.2.26

TRATADO OU RECEITUÁRIO	PIGMENTO/ RECEITA	CÓDIGO DA AMOSTRA	GRUPO/SUBGRUPO	ASSOCIAÇÃO, ESPECTRO μ -FTIR, OBSERVAÇÕES
	§ III.XXXVIII (variação) “verde de sal”	CSCC-Mel/Sal-4s	III-c $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Figura III.2.2.28
		CSCC-Mel/Sal-4s-cristais	III-c $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Figura III.2.2.29
	§ III.XXXVIII (variação) “verde de sal”	CSCV-Mel/Sal-4s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.3
	§ III.XXXIX “verde”	CIAV-2m	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.16
<i>Schedula diversarum artium</i> Teófilo (Séc. XI-XII)	§ 35 “verde de sal”	CSAC-Mel/Cal-4s	III-b $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{CuCl}$	Erácio, § III.XXXVIII Figura III.2.2.25
	§ 36 “verde espanhol”	CSAC-2s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.4
	§ 36 (variação) “verde espanhol”	CSCC-2s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.5
	§ 36 (variação) “verde espanhol”	CSCV-2s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.6
<i>Mappae clavicula</i> (Séc. IX-XII)	§ v “verde bizantino”	CIAV-2m	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Erácio, § III.XXXIX Figura III.2.2.16
	§ vi “verde de Rouen”	CIAV-Sab-30d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ms. Montpellier, § 1.16.4 (variação) Figura III.2.2.9
	§ 80 “verde”	CIAV-Sal-3d	IV-b $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + [?]$	Figura III.2.2.33
	§ 96 “verde”	CSAV-Mel-14d	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.17
	§ 106 “verdigris”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.7
	§ 221-D “verdigris”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
<i>De coloribus faciendis</i> Pietro Di Sant Audemar (Séc. XIII-XIV)	§ 151 “verde de sal”	CSAC-Sal-18d		sem sucesso
	§ 152 “verde”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7

TRATADO OU RECEITUÁRIO	PIGMENTO/ RECEITA	CÓDIGO DA AMOSTRA	GRUPO/SUBGRUPO	ASSOCIAÇÃO, ESPECTRO μ -FTIR, OBSERVAÇÕES
	§ 155 “verde grego”	CSAV-6m	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.8
	§ 156 “verde rotomagense”	CSAV-Sab-1m		sem sucesso
	§ 157 “verdigris para escrita”	CIAV-Mel-12d		sem sucesso
	§ 159 “verde”	LSAV-9d		sem sucesso
	§ 160 “verdigris”	CIAV-Alu-6d		sem sucesso
<i>Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum</i> (Ms. Sloane 1754) (Séc. XIV)	p. 295 “verdigris”	CSAV-6m	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Audemar, § 155 Figura III.2.2.8
	p. 295 “verde de Rouen”	CSAV-Sab-1m		Audemar, § 156 sem sucesso
	p. 297 “verde para escrita (1)”	CIAV-Mel-12d		Audemar, § 157 sem sucesso
	p. 297 “verde para escrita (2)”	CIAV-2m	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Erácio, § III.XXXIX Figura III.2.2.16
	p. 303 “verde”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
<i>De diversis coloribus</i> Giovanni Alcherio (Séc. XIV-XV)	§ 331 “verde para escrita”	CIAV-Mel-12d		Audemar, § 157 sem sucesso
<i>Experimenta de coloribus</i> Giovanni Alcherio (Séc. XV)	§ 7-8 “verde”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
	§ 28 “tinta verde para escrita”	LIAM-Sal/Amo-6d		sem sucesso
	§ 43 “verdigris”	LIAM-Amo-2s	IV-c inconclusivo	Figura III.2.2.34
<i>Liber diversarum arcium</i> (Ms. Montpellier) (Séc. XV)	§ 1.16.2 “verde grego”	CIAV-2m	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Erácio, § III.XXXIV Figura III.2.2.16
	§ 1.16.3 “verde de sal”	CSAC-Mel/Cal-4s	III-b $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{CuCl}$	Erácio, § III.XXXVIII Figura III.2.2.25
	§ 1.16.4 “verde de Rouen”	CIAC-Sab-30d		sem sucesso

TRATADO OU RECEITUÁRIO	PIGMENTO/ RECEITA	CÓDIGO DA AMOSTRA	GRUPO/SUBGRUPO	ASSOCIAÇÃO, ESPECTRO μ -FTIR, OBSERVAÇÕES
	§ 1.16.4 (variação) “verde de Rouen”	CIAV-Sab-30d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.9
	§ 1.16.5 “verde espanhol”	CSAC-2s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Teófilo, § 36 Figura III.2.2.4
	§ 1.16.5 (variação) “verde espanhol”	CSCC-2s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Teófilo, § 36 (variação) Figura III.2.2.5
	§ 1.16.5 (variação) “verde espanhol”	CSCV-2s	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Teófilo, § 36 (variação) Figura III.2.2.6
	§ 1.16.9 “flor de cobre”	UICV-Amo/Alu-1d	IV-d $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{acetatos}(\text{Cu})$	Figura III.2.2.35
		UICV-Amo/Alu-1d-gomarab	IV-d UICV-Amo/Alu-1d + goma arábica	com goma arábica a 10% Figura III.2.2.36
	§ 1.16.10 “verdigris”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
	§ 1.16.11-12 “verde da Babilônia”	V/UIAV-Amo-1h	III-d $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{CuCl} + \text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$	Figura III.2.2.31
<i>O libro de komo se fazen as cores</i> (Séc. XV)	§ 11 “verdigris”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
	§ 12 “verdigris”	LSAV-Mel-nd		não reproduzida
<i>Segreti per colori</i> (Ms. Bolonhês) (Séc. XV)	§ 82 “verdigris”	CAAV-30d		sem sucesso
	§ 83 “verdigris”	CIAV-2m	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Erácio, § III.XXXIV Figura III.2.2.16
	§ 84 “verdigris”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
	§ 85 “verdigris”	CIAV-Sal-1m		sem sucesso
	§ 95 “verdigris”	CIAV-Mel-15d		Erácio, § I.xi sem sucesso
<i>Ricette per far ogni sorte di colori</i> (Ms. Pádua)	§ 130 “verdigris”	CSAC-Mel-5s	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.18

TRATADO OU RECEITUÁRIO	PIGMENTO/ RECEITA	CÓDIGO DA AMOSTRA	GRUPO/SUBGRUPO	ASSOCIAÇÃO, ESPECTRO μ -FTIR, OBSERVAÇÕES
(Séc. XVI-XVII)	§ 130 (variação) “verdigris”	CSCC-Mel-5s	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.19
	§ 130 (variação) “verdigris”	LSAC-Mel-5s	II-c $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.23
	§ 130 (variação) “verdigris”	CSAV-Mel-5s	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.20
	§ 130 (variação) “verdigris”	CSCV-Mel-5s	II-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.21
	§ 130 (variação) “verdigris”	CSAC-Mel-5s-estercor	II-b $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Figura III.2.2.22
<i>Arte poética e da pintura...</i> Filippe Nunes (Séc. XVII)	p. 122 “verdete (1)”	CSAV-14d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mappae clavicula, § 106 Figura III.2.2.7
	p. 122 “verdete (2)”	CIAB-10d-b	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Plínio, § 34.26(3,4,5,6) Figura III.2.2.13
<i>Recueil des essais des merveilles de la peinture</i> (Ms. Bruxelas) Pierre Le Brun (Séc. XVII)	§ 10 “verdet”	LAAB-AMO-nd		sem sucesso
<i>Tratado de Barnices, y Charoles...</i> (Séc. XVIII)	p. 87; p. 117 “verdigris vermicular”	CIAB-Sal/Alu-15d		sem sucesso
Hipóteses com cola de pergaminho no lugar do mel	verdigris com cola de pergaminho	CSAC-CPerg-30d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.10
	verdigris com cola de pergaminho	CSCC-CPerg-30d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.11
	verdigris com cola de pergaminho e sal calcinado	CSAC-CPerg/Cal-30d	IV-a acetatos(Cu) + Cu_2O + $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ + CuCl	Figura III.2.2.32
	verdigris com cola de pergaminho e sal calcinado	CSCC-CPerg/Cal-30d	III-b $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{CuCl}$	Figura III.2.2.27
	verdigris com cola de pergaminho e sal	CSAC-CPerg/Sal-30d	I $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura III.2.2.12
	verdigris com cola de pergaminho e sal	CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1	III-a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{CuCl}$	Figura III.2.2.24

TRATADO OU RECEITUÁRIO	PIGMENTO/ RECEITA	CÓDIGO DA AMOSTRA	GRUPO/SUBGRUPO	ASSOCIAÇÃO, ESPECTRO μ -FTIR, OBSERVAÇÕES
		CSCC-CPerg/Sal-30d-camada2	III-c $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Figura III.2.2.30

Elementos principais de composição do código das receitas de pigmentos reproduzidas e respectivas amostras sintetizadas (reprodução da Tabela 2.2, Seção 2.1.2, p. 55, acima):

Fonte de cobre	Modo	Fonte de ácido(s)	Contêiner	Aditivos	Tempo
<u>C</u> obre	<u>S</u> uspensão	Vinagre <u>c</u> Aseiro	<u>V</u> idro	<u>M</u> el	<u>x</u> meses
<u>L</u> atão	<u>I</u> mersão	Vinagre <u>C</u> omercial	<u>C</u> arvalho	<u>S</u> abão	<u>x</u> semanas
<i>Calc</i> <u>U</u> cecumenon	<u>A</u> spersão		<u>M</u> etal	<u>S</u> al comum	<u>x</u> dias
<u>V</u> erdigris				Sal <u>C</u> alcinado	<u>n</u> ão <u>d</u> efinido
				Sal <u>A</u> moníaco	
				<u>A</u> lumen	
				<u>C</u> ola de <u>P</u> ergaminho	

ANEXO III – BIBLIOTECA ESPECTRAL E DADOS ANALÍTICOS

1 INGREDIENTES E MATERIAIS

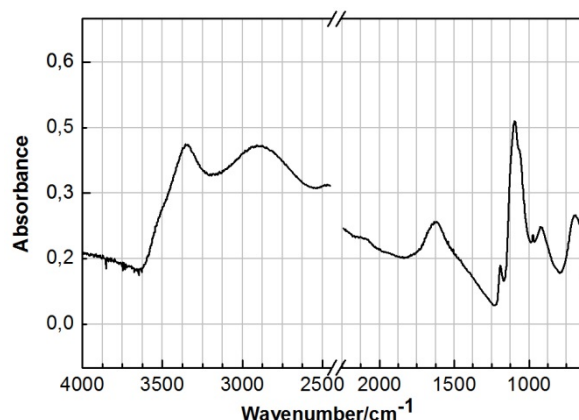


Figura III.1.1: espectro μ -FTIR de alúmen (base de dados DCR/FCT/UNL).

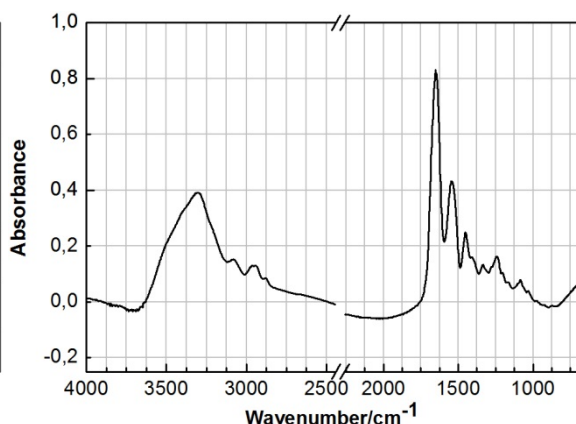


Figura III.1.2: espectro μ -FTIR (CD) de cola de pergaminho (base de dados DCR/FCT/UNL).

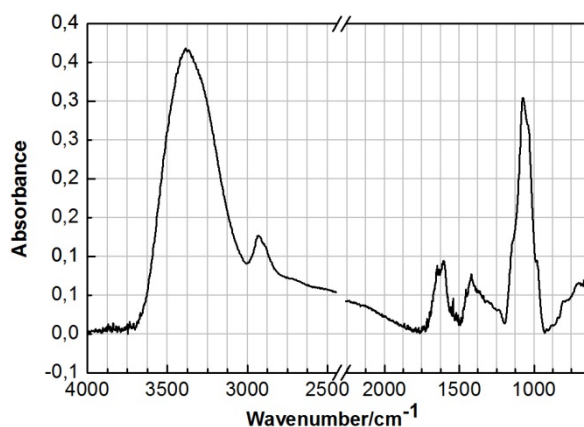


Figura III.1.3: espectro μ -FTIR de goma arábica (base de dados DCR/FCT/UNL).

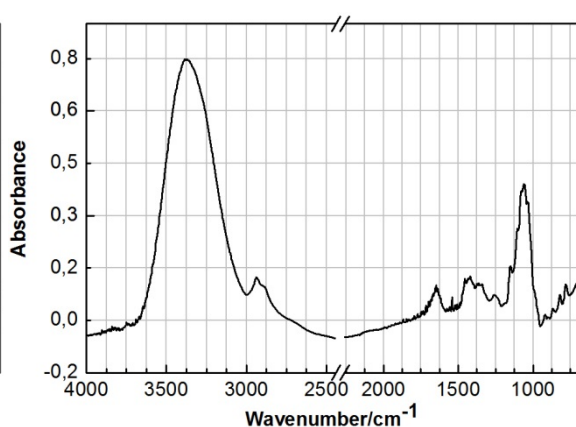


Figura III.1.4: espectro μ -FTIR de mel (base de dados DCR/FCT/UNL).

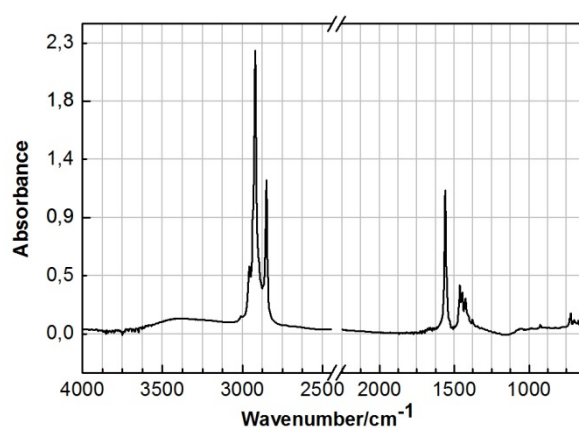


Figura III.1.5: espectro μ -FTIR de sabão (base de dados DCR/FCT/UNL).

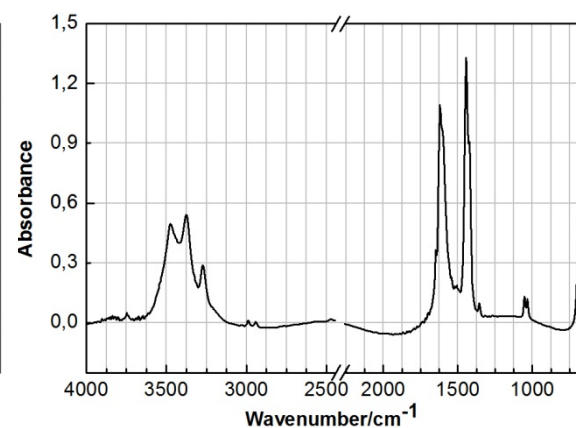


Figura III.1.6: espectro μ -FTIR de verdigris neutro comercial (Kremer) (base de dados DCR/FCT/UNL).

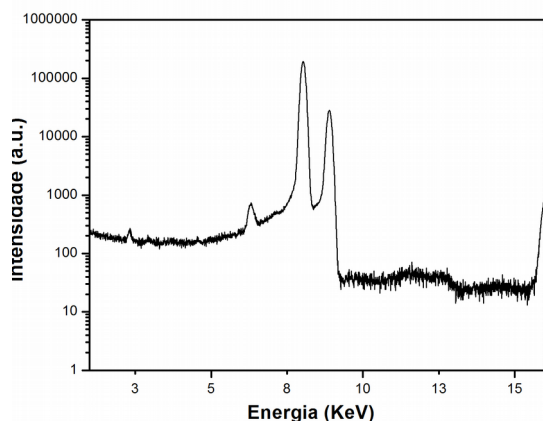


Figura III.1.7: espectro μ -EDXRF de *calcucecumenon* (base de dados DCR/FCT/UNL).

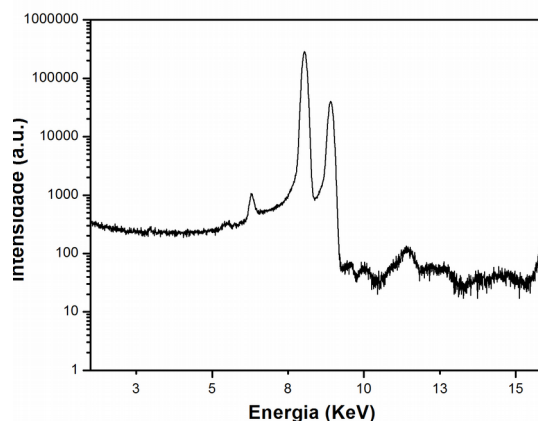


Figura III.1.8: espectro μ -EDXRF da placa de cobre (base de dados DCR/FCT/UNL).

2 AMOSTRAS DE PIGMENTOS SINTETIZADAS

2.1 μ -EDXRF

GRUPO	CÓDIGO DA AMOSTRA	RESULTADO
I	CIAC-10d	Cu (Fe)
	CSAC-2s	Cu (Fe)
	CSCC-2s	Cu (Fe) (Ca)
	CSCV-2s	Cu (Fe)
	CIAC-Sab-30d	Cu (Fe)
	CSAC-CPerg-30d	Cu (Fe) (K)
	CSCC-CPerg-30d	Cu (Fe)
	CIAC-10d-b	Cu (K)
II	CICV-10d-a	Cu (Fe) (K) (Ca)
	CICV-10d-b	Cu (K)
	CSAC-Mel-5s	Cu (Fe)
	CSCC-Mel-5s	Cu (Fe)
	CSAV-Mel-5s	Cu (Fe)
	CSCV-Mel-5s	Cu (Fe)
	LSAC-Mel-5s	Cu Zn
III	CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1	Cu (Fe) (Cl)
	CSCC-Mel/Sal-4s	Cu (Fe) (Cl)
	CSCC-Mel/Sal-4s-cristais	Cu (Fe) (K) (Cl)
	CSCC-CPerg/Sal-30d-camada2	Cu (Fe) (Cl)

	V/UIAV-Amo-1h	Cu (Fe) (Cl)
IV	CIAC-Sal-3d	Cu (Cl) (K) (Ca)
	LIAM-Amo-2s	Cu Zn (Cl) (K)
	UICV-Amo/Alu-1d	Cu Cl (Fe) (K) (S)
	UICV-Amo/Alu-1d-gomarab	Cu Cl (Fe) (K) (Ca) (S)
	<i>Calucecumenon</i>	Cu (S)
	Placa de cobre	Cu (Fe)

Obs.: presença forte indicada em negrito, presença fraca indicada sem negrito, presença vestigial indicada entre parênteses.

2.2 μ -FTIR

2.2.1 Grupo I: acetato neutro

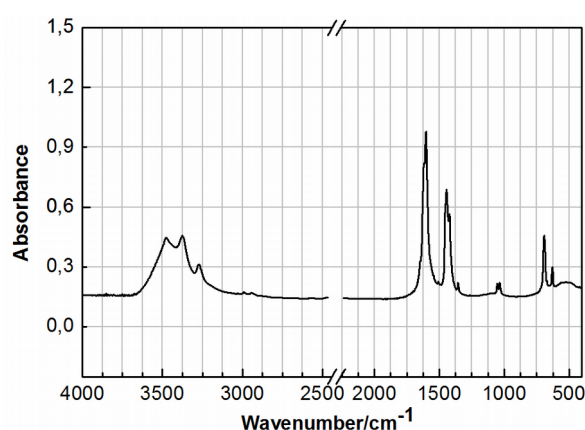


Figura III.2.2.1: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAC-10d (base de dados DCR/FCT/UNL).

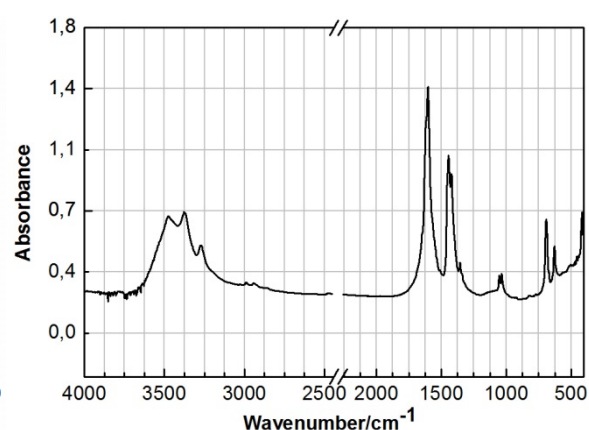


Figura III.2.2.2: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Cal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).

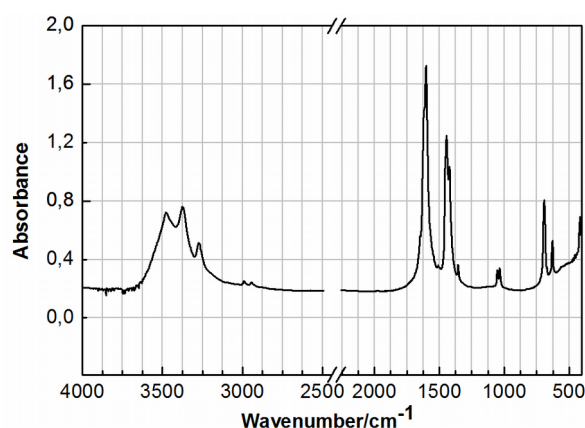


Figura III.2.2.3: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCV-Mel/Sal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).

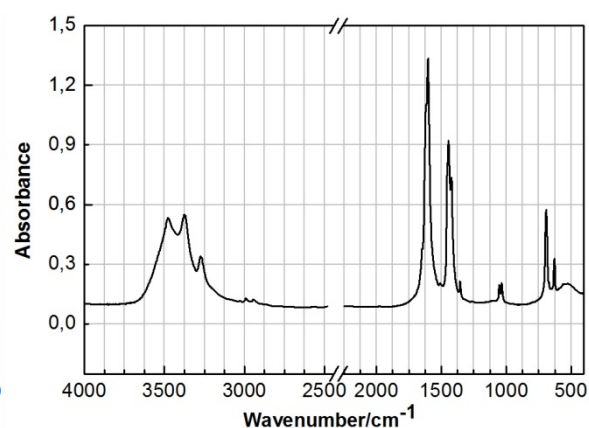


Figura III.2.2.4: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-2s (base de dados DCR/FCT/UNL).

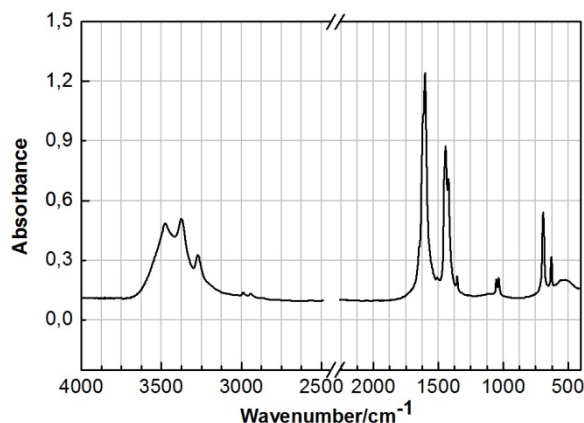


Figura III.2.2.5: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-2s (base de dados DCR/FCT/UNL).

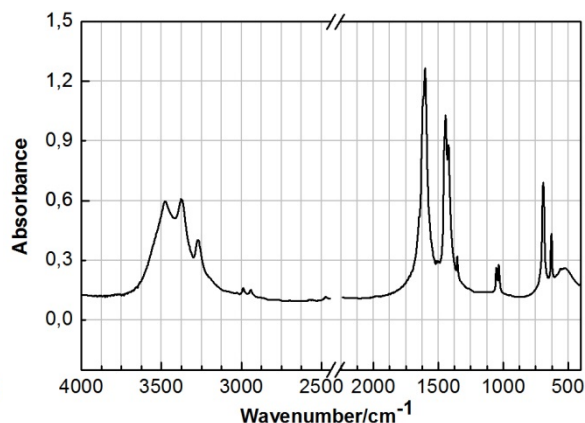


Figura III.2.2.6: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCV-2s (base de dados DCR/FCT/UNL).

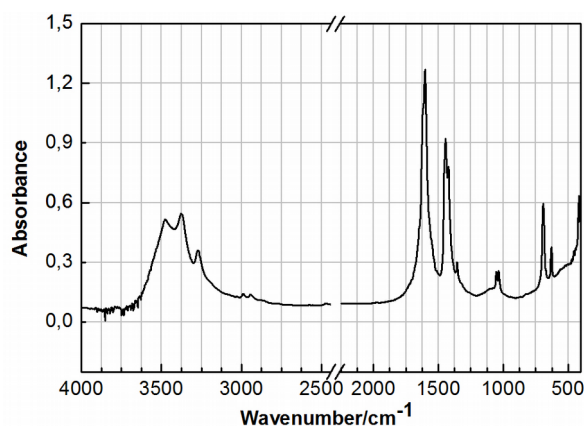


Figura III.2.2.7: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-14d (base de dados DCR/FCT/UNL).

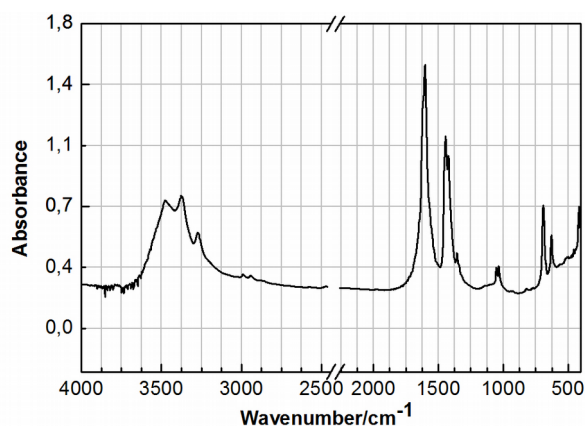


Figura III.2.2.8: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-6m (base de dados DCR/FCT/UNL).

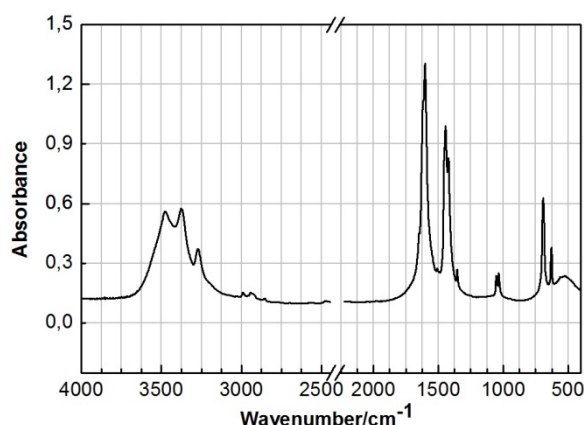


Figura III.2.2.9: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-Sab-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).

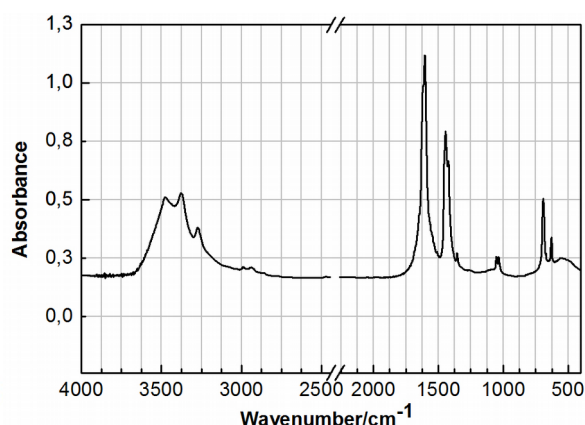


Figura III.2.2.10: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).

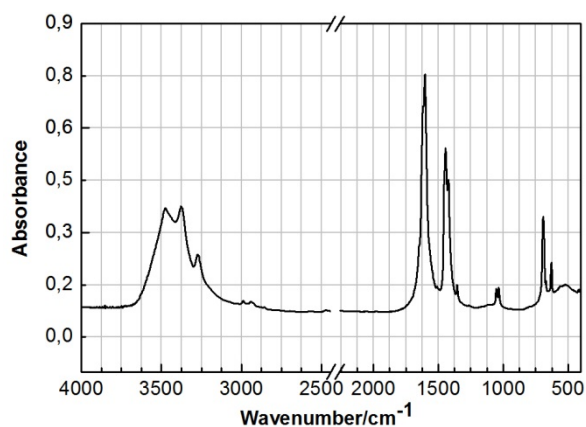


Figura III.2.2.11: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CCCC-CPerg-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).

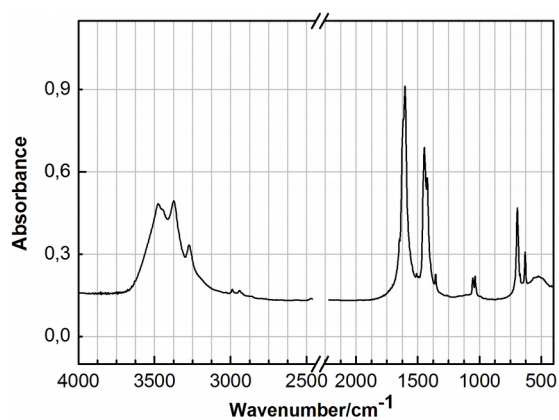


Figura III.2.2.12: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg/Sal-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).

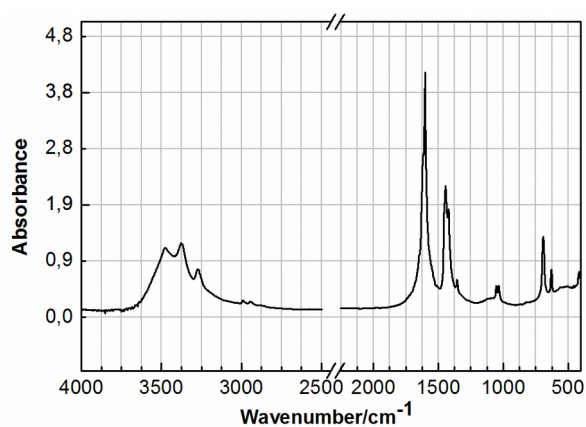


Figura III.2.2.13: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-10d-b (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.2.2 Grupo II: acetato neutro + oxalato

2.2.2.1 Subgrupo II-a

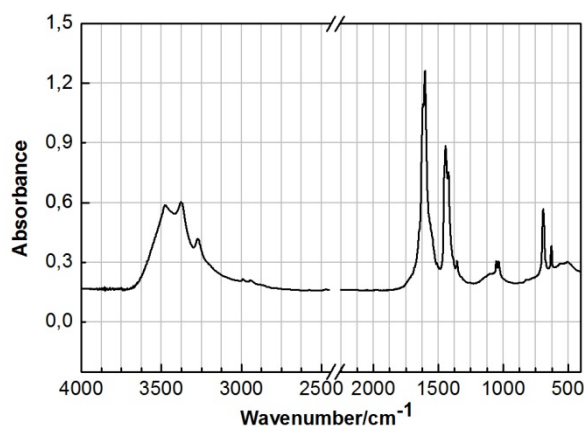


Figura III.2.2.14: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CICV-10d-a (base de dados DCR/FCT/UNL).

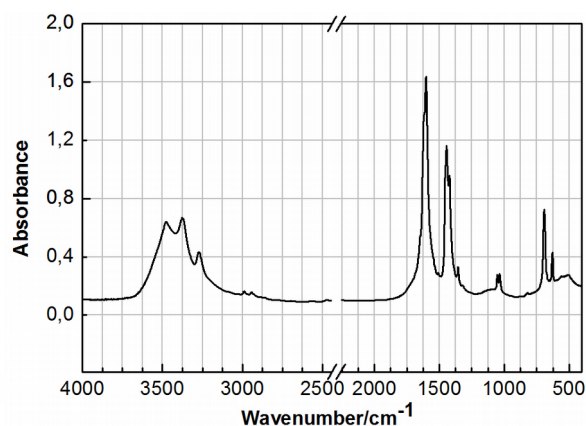


Figura III.2.2.15: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CICV-10d-b (base de dados DCR/FCT/UNL).

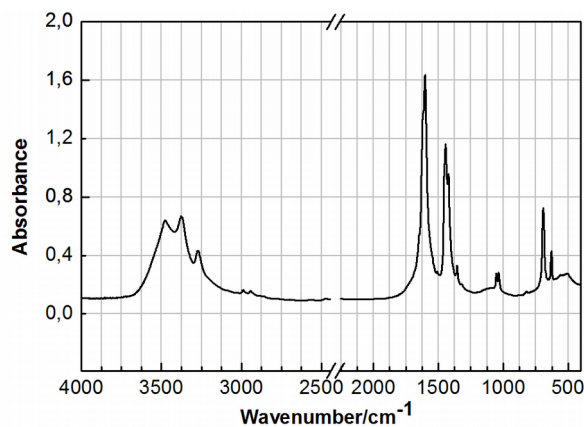


Figura III.2.2.16: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-2m (base de dados DCR/FCT/UNL).

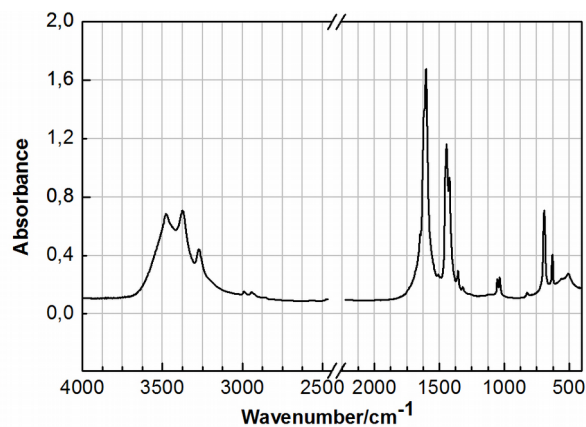


Figura III.2.2.17: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-Mel-14d (base de dados DCR/FCT/UNL).

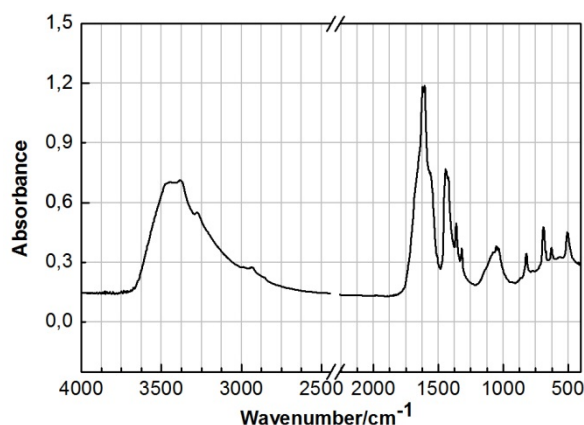


Figura III.2.2.18: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).

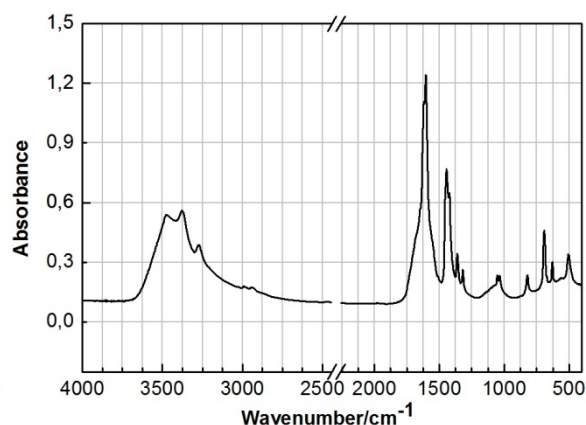


Figura III.2.2.19: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).

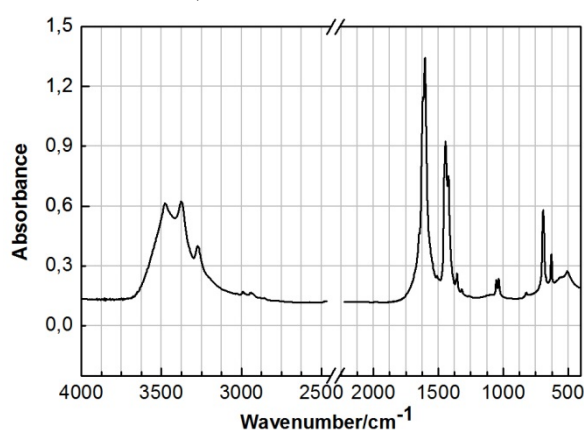


Figura III.2.2.20: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAV-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).

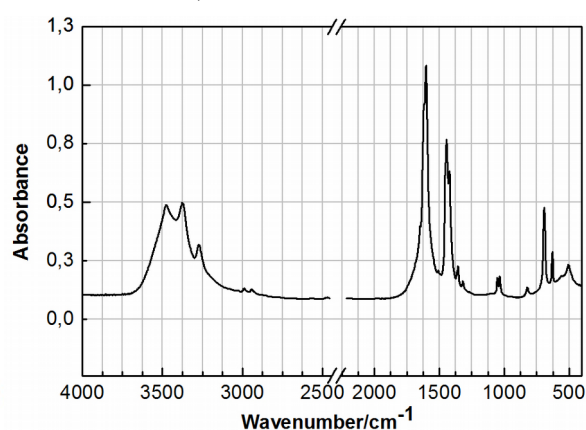


Figura III.2.2.21: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCV-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.2.2.2 Subgrupo II-b

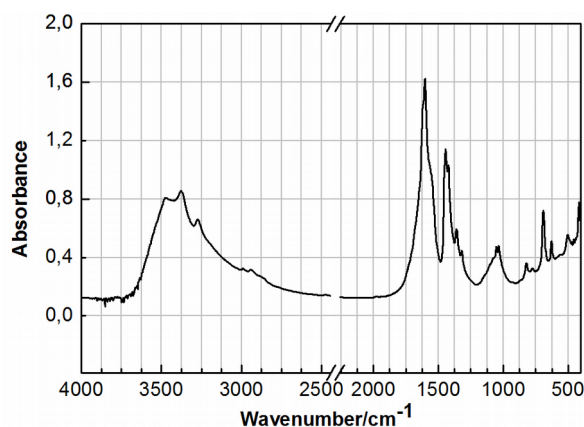


Figura III.2.2.22: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel-5s-estercio (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.2.2.3 Subgrupo II-c

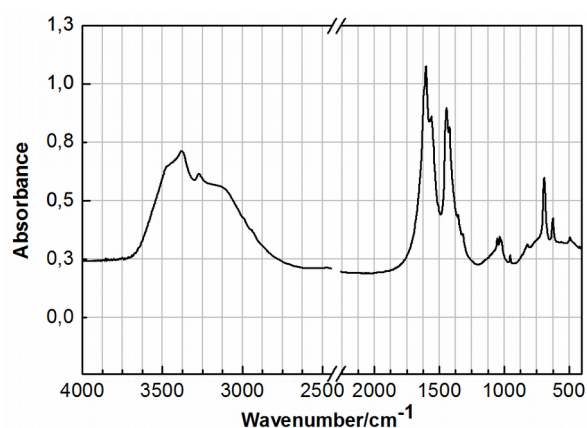


Figura III.2.2.23: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LSAC-Mel-5s (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.2.3 Grupo III: acetato neutro + cloretos

2.2.3.1 Subgrupo III-a

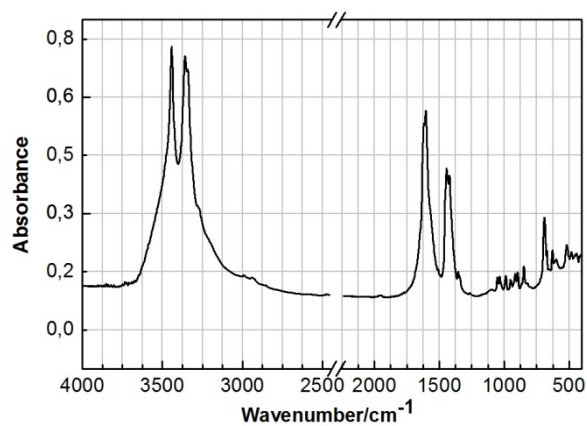


Figura III.2.2.24: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.2.3.2 Subgrupo III-b

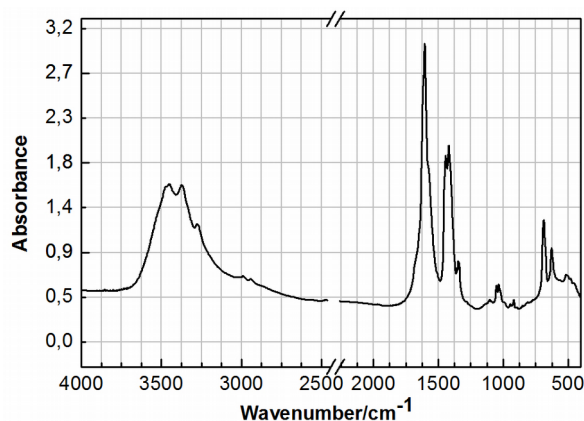


Figura III.2.2.25: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel/Cal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).

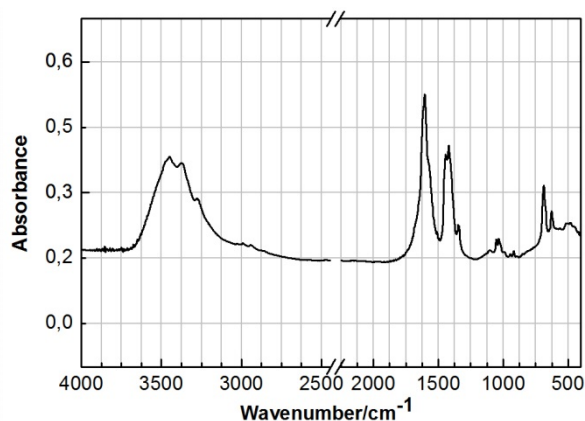


Figura III.2.2.26: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-Mel/Sal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).

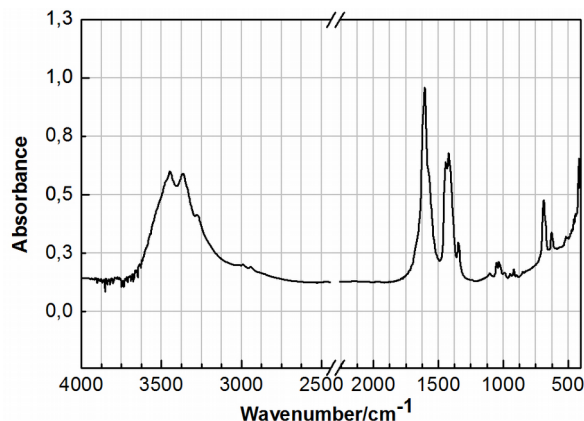


Figura III.2.2.27: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).

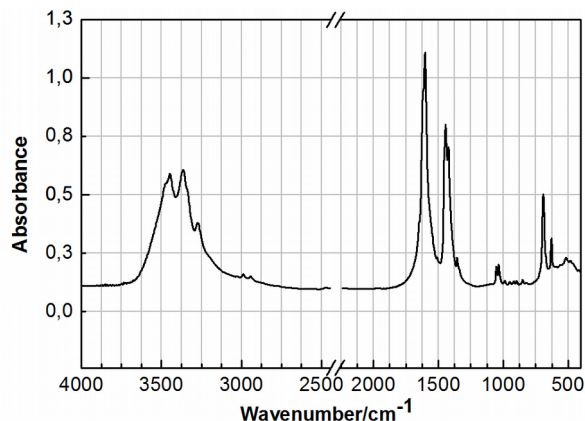


Figura III.2.2.28: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Sal-4s (base de dados DCR/FCT/UNL).

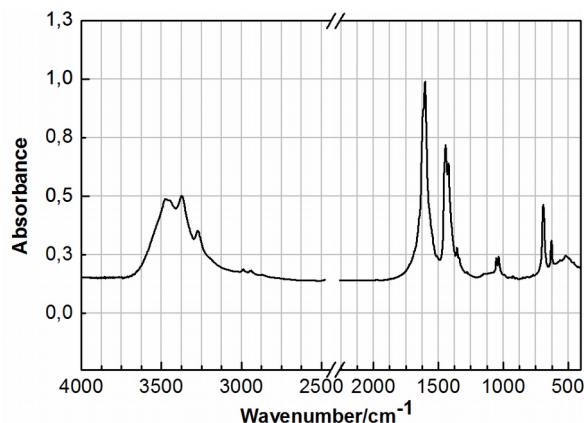


Figura III.2.2.29: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-Mel/Sal-4s-cristais (base de dados DCR/FCT/UNL).

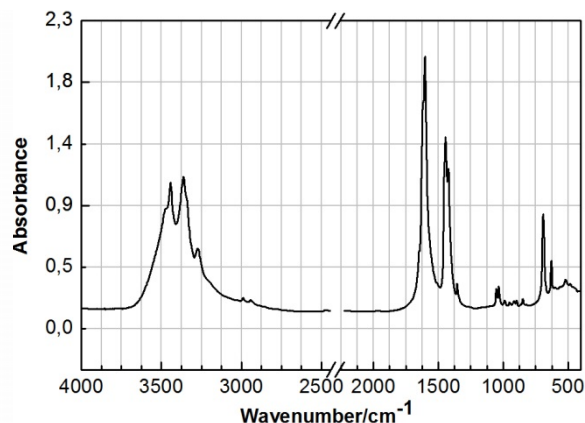


Figura III.2.2.30: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada2 (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.2.3.3 Subgrupo III-c

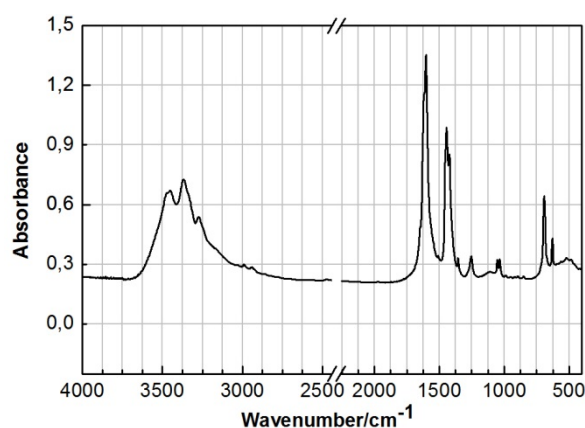


Figura III.2.2.31: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra V/UIAV-Amo-1h (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.2.4 Grupo IV: amostras únicas

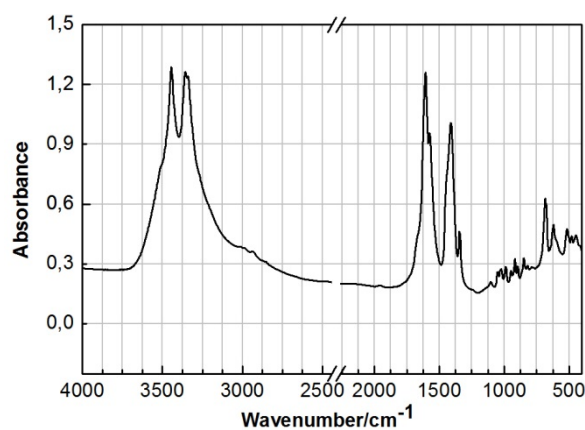


Figura III.2.2.32: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CSAC-CPerg/Cal-30d (base de dados DCR/FCT/UNL).

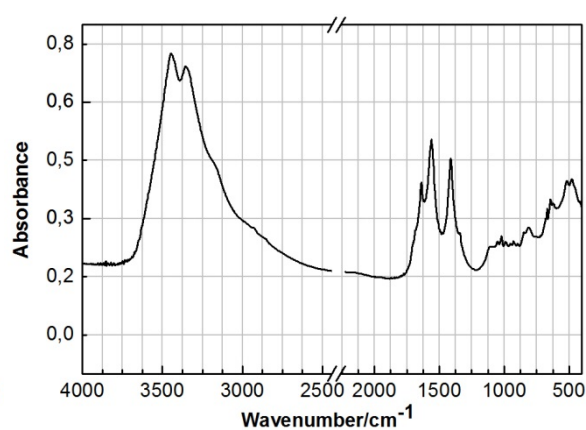


Figura III.2.2.33: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra CIAV-Sal-3d (base de dados DCR/FCT/UNL).

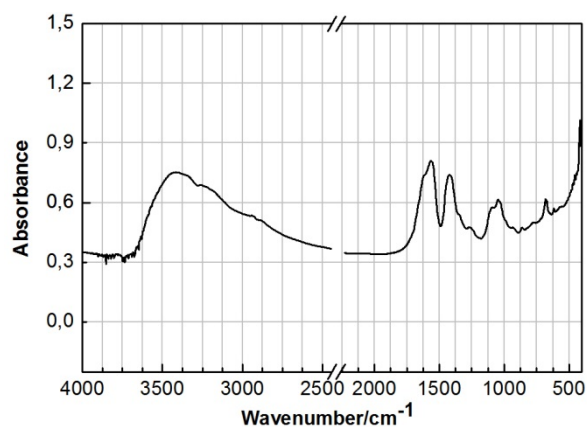


Figura III.2.2.34: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra LIAM-Amo-2s (base de dados DCR/FCT/UNL).

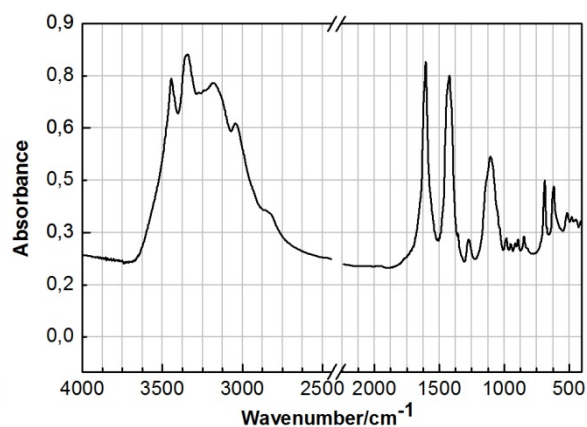


Figura III.2.2.35: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra UICV-Amo/Alu-1d (base de dados DCR/FCT/UNL).

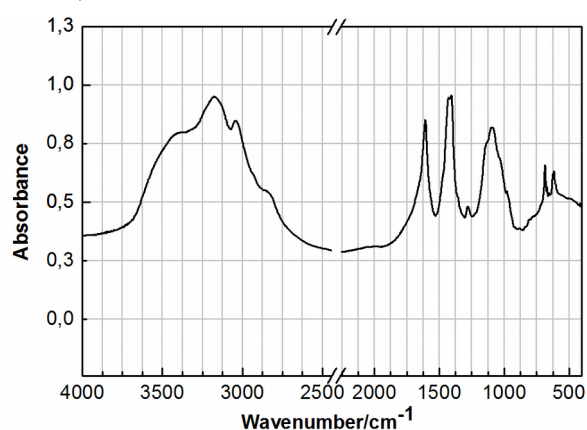


Figura III.2.2.36: espectro μ -FTIR (KBr) da amostra UICV-Amo/Alu-1d-gomarab (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.3 μ -RAMAN

2.3.1 Grupo I: acetato neutro

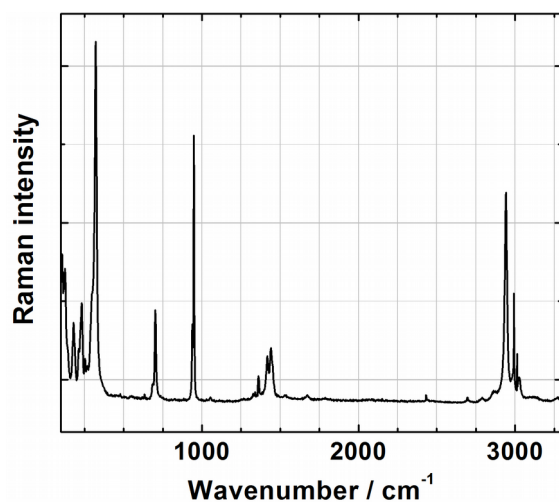


Figura III.2.3.1: espectro μ -Raman da amostra CSCC_2s ("cd_1 inc", base de dados DCR/FCT/UNL).

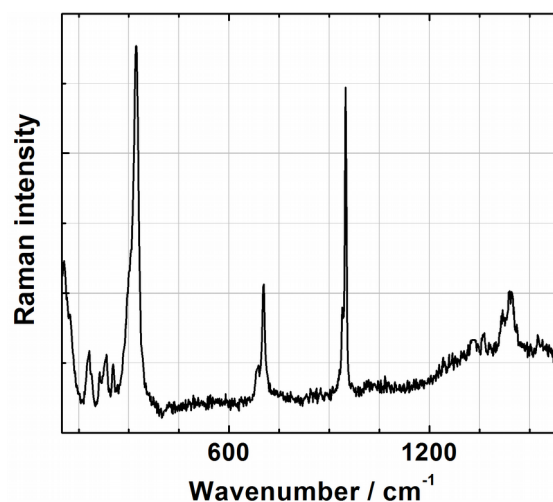


Figura III.2.3.2: espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s ("cd_1 inc", base de dados DCR/FCT/UNL).

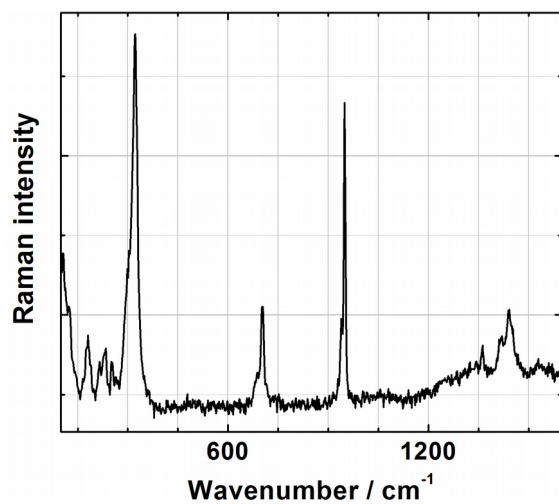


Figura III.2.3.3: espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s ("cd_2 inc", base de dados DCR/FCT/UNL).

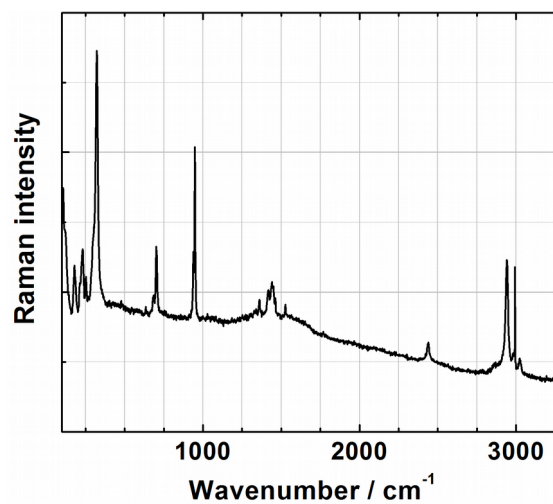


Figura III.2.3.4: espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s ("cd_3 full", base de dados DCR/FCT/UNL).

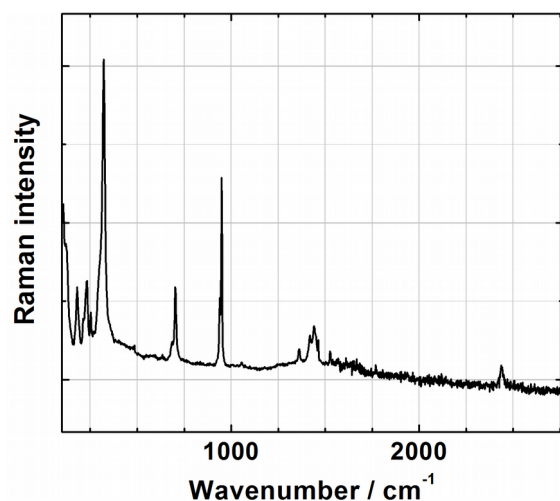


Figura III.2.3.5: espectro μ -Raman da amostra CSCV_2s (“po_1”, base de dados DCR/FCT/UNL).

2.3.2 Grupo II: acetato neutro + oxalato

2.3.2.1 Subgrupo II-a

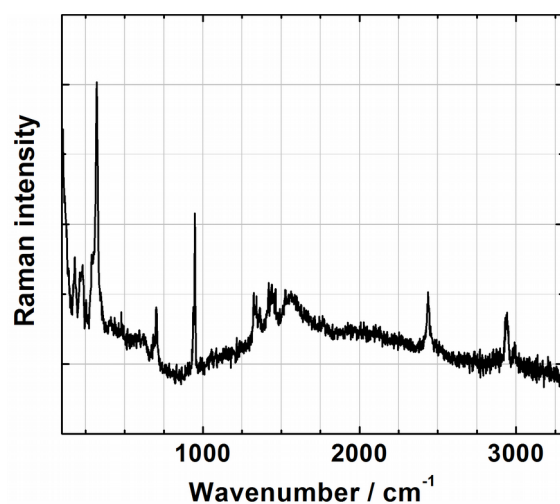


Figura III.2.3.6: espectro μ -Raman da amostra CSAC-Mel-5s (“1”, base de dados DCR/FCT/UNL).

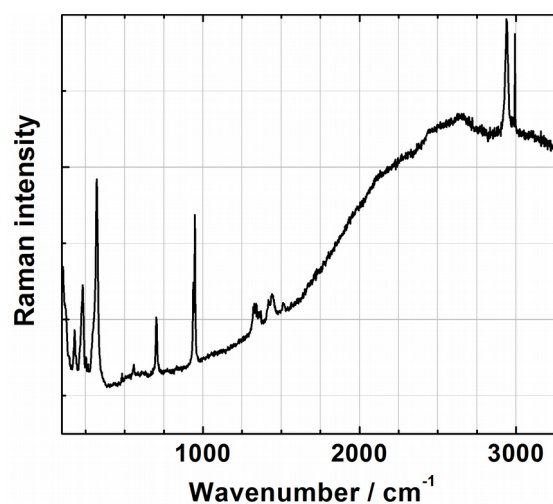


Figura III.2.3.7: espectro μ -Raman da amostra CSAC-Mel-5s (“2”, base de dados DCR/FCT/UNL).

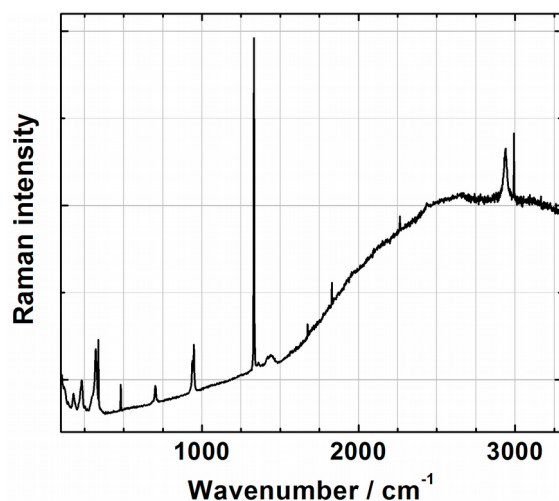


Figura III.2.3.8: espectro μ -Raman da amostra CSAC-Mel-5s (“3”, base de dados DCR/FCT/UNL).

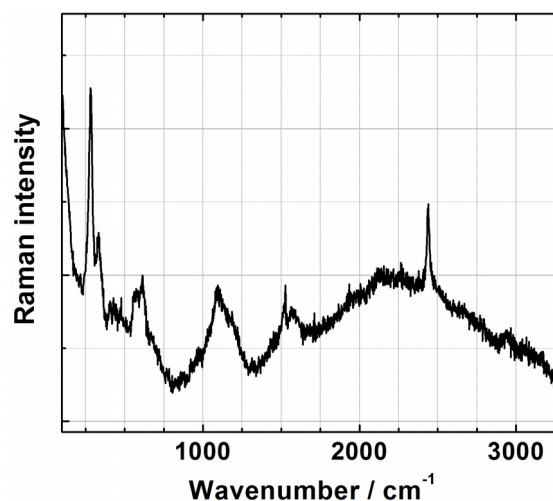


Figura III.2.3.9: espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 1”, base de dados DCR/FCT/UNL).

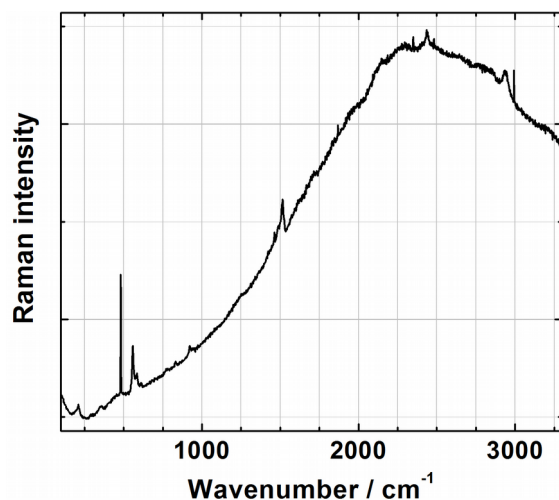


Figura III.2.3.10: espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 2”, base de dados DCR/FCT/UNL).

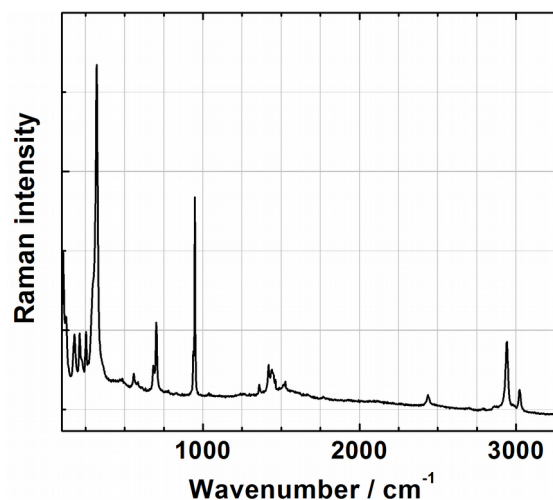


Figura III.2.3.11: espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 3”, base de dados DCR/FCT/UNL).

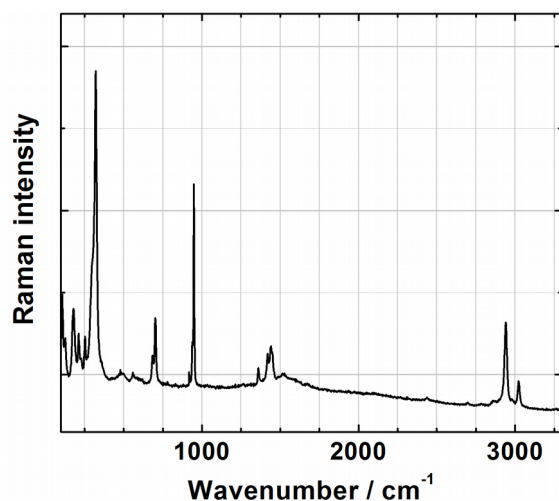


Figura III.2.3.12: espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 4”, base de dados DCR/FCT/UNL).

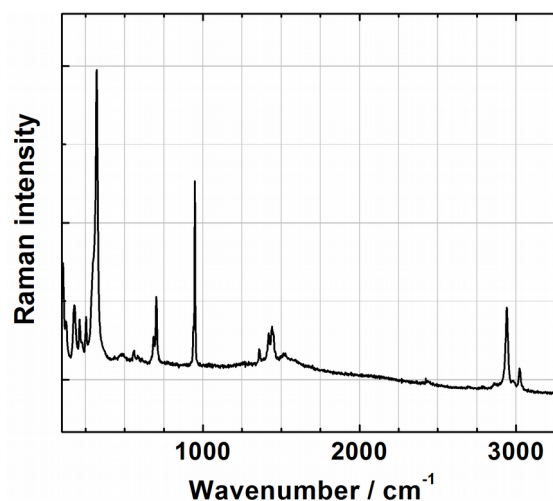


Figura III.2.3.13: espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 5”, base de dados DCR/FCT/UNL).

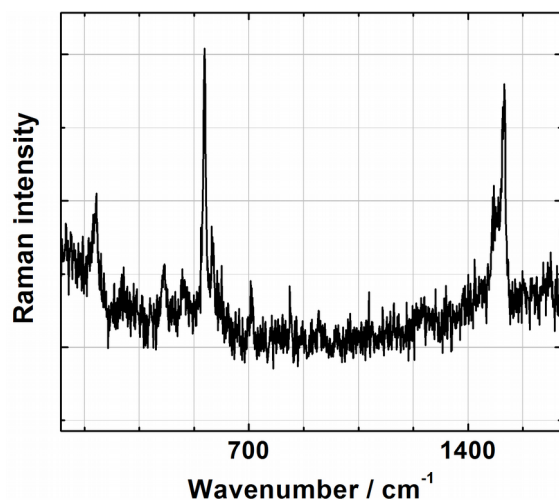


Figura III.2.3.14: espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“partícula 6 oxalato Cu”, base de dados DCR/FCT/UNL).

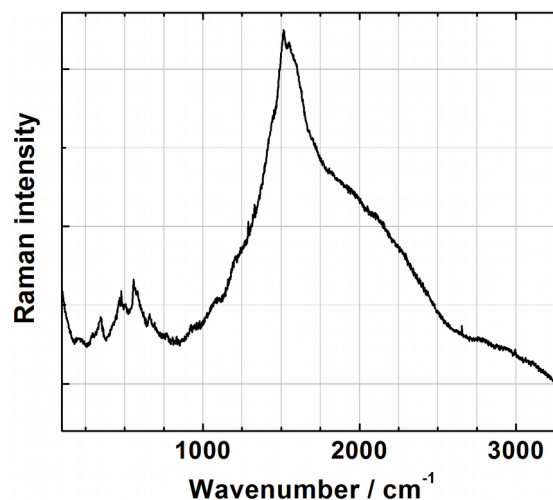


Figura III.2.3.15: espectro μ -Raman da amostra CSCC-Mel-5s (“cd_1 full”, base de dados DCR/FCT/UNL)

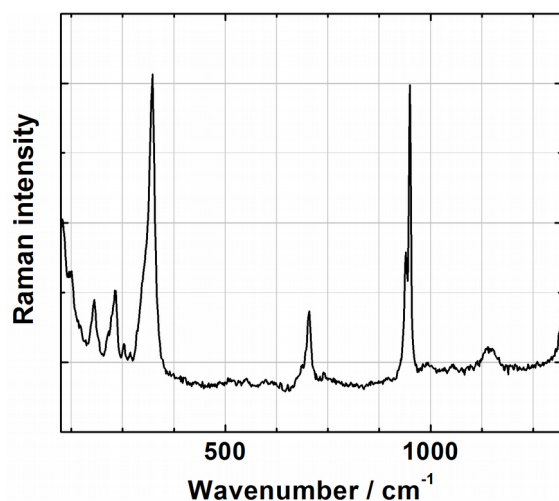


Figura III.2.3.16: espectro μ -Raman da amostra C5CC-Mel-5s (“cd_1 verde p1”, base de dados DCR/FCT/UNL).

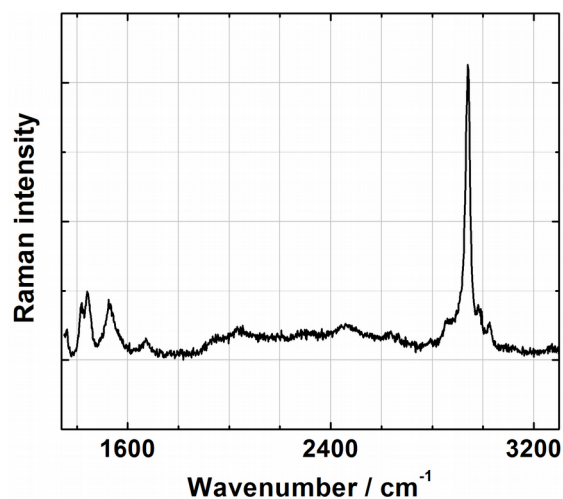


Figura III.2.3.17: espectro μ -Raman da amostra C5CC-Mel-5s (“cd_1 verde p2”, base de dados DCR/FCT/UNL).

2.3.2.2 Subgrupo II-b

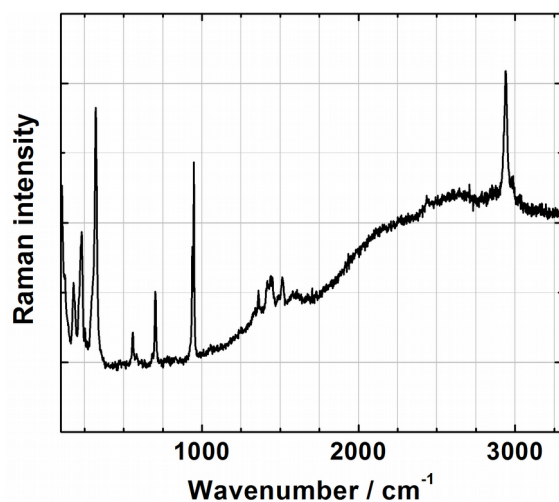


Figura III.2.3.18: espectro μ -Raman da amostra C5AC-Mel-5s-esterco (base de dados DCR/FCT/UNL).

2.3.3 Grupo III: acetato neutro + cloretos

2.3.3.1 Subgrupo III-a

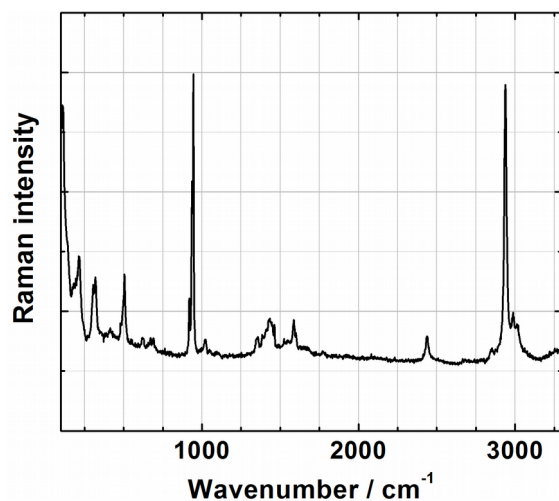


Figura III.2.3.19: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d ("1 br1", base de dados DCR/FCT/UNL).

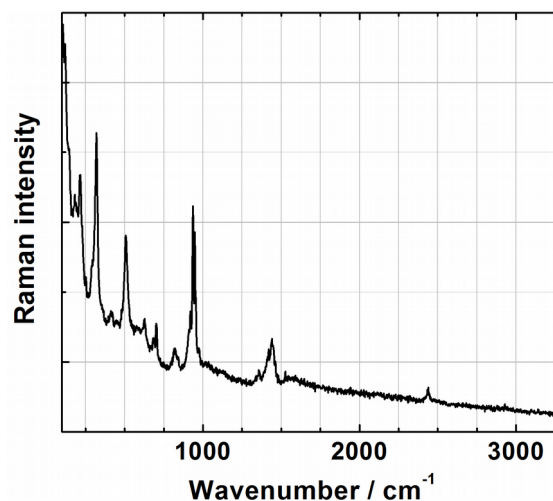


Figura III.2.3.20: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d ("1 br2", base de dados DCR/FCT/UNL).

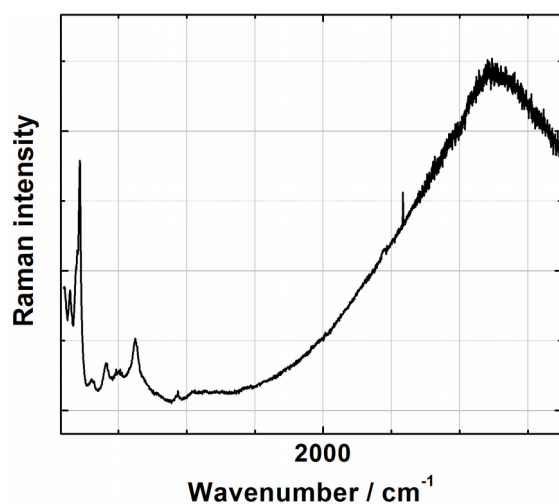


Figura III.2.3.21: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d ("1 CuO", base de dados DCR/FCT/UNL).

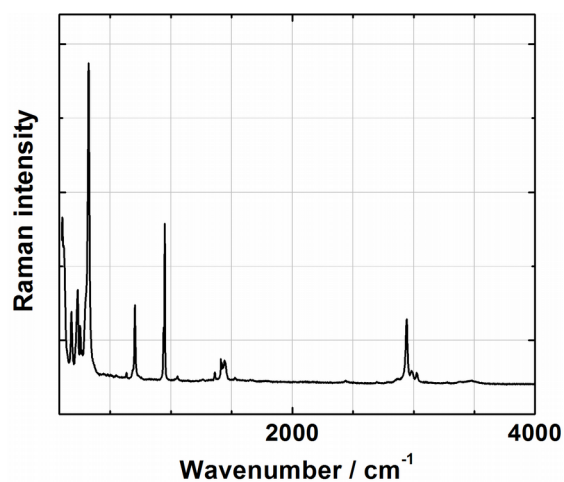


Figura III.2.3.22: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Cal-30d ("1 verde", base de dados DCR/FCT/UNL).

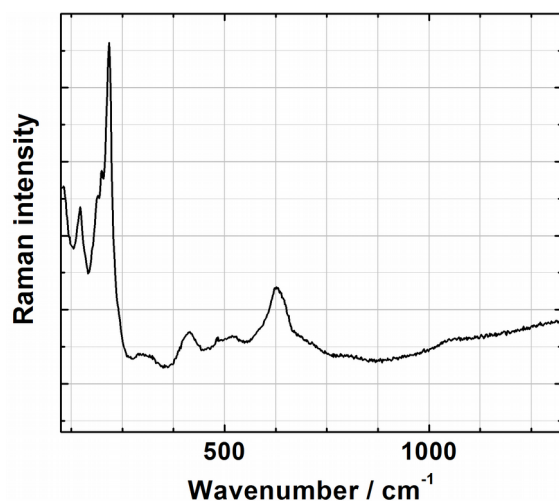


Figura III.2.3.23: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 ("1 CuO", base de dados DCR/FCT/UNL).

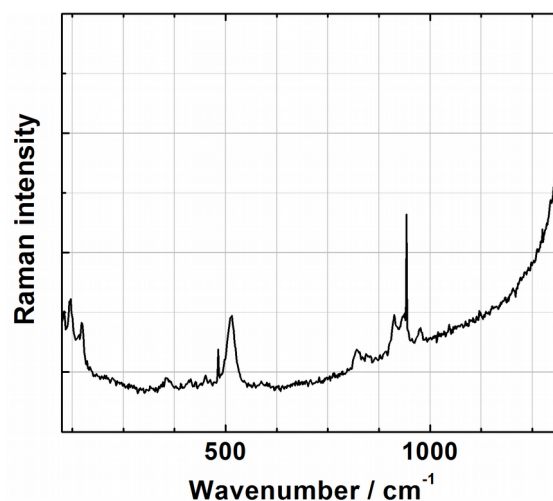


Figura III.2.3.24: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 ("2", base de dados DCR/FCT/UNL).

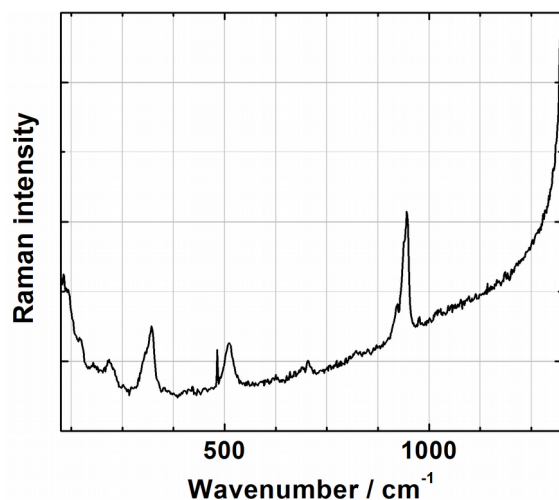


Figura III.2.3.25: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 ("3 p1", base de dados DCR/FCT/UNL).

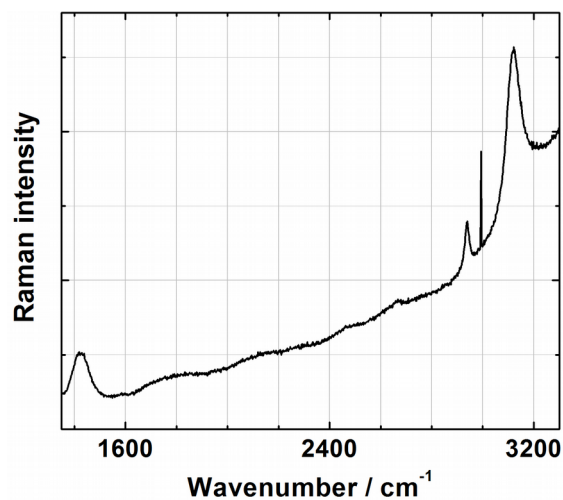


Figura III.2.3.26: espectro μ -Raman da amostra CSCC-CPerg/Sal-30d-camada1 ("3 p2", base de dados DCR/FCT/UNL).

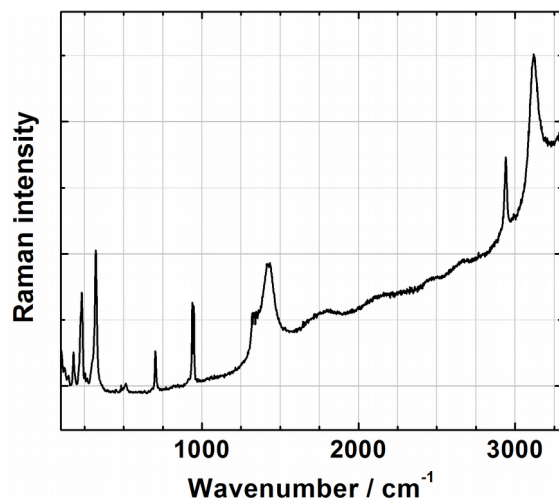


Figura III.2.3.27: espectro μ -Raman da amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada1 (“4 full”, base de dados DCR/FCT/UNL).

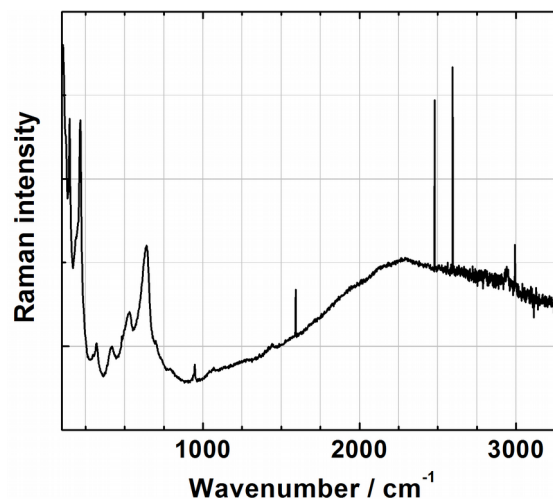


Figura III.2.3.28: espectro μ -Raman da amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada2 (“CuO”, base de dados DCR/FCT/UNL).

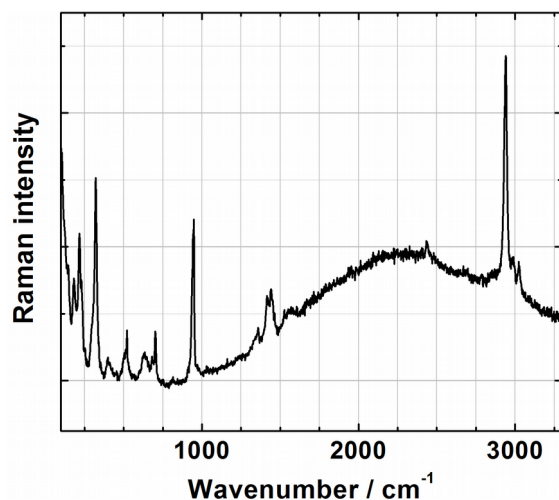


Figura III.2.3.29: espectro μ -Raman da amostra CCCC-CPerg/Sal-30d-camada2 (“full”, base de dados DCR/FCT/UNL).

2.3.3.2 Subgrupo III-b

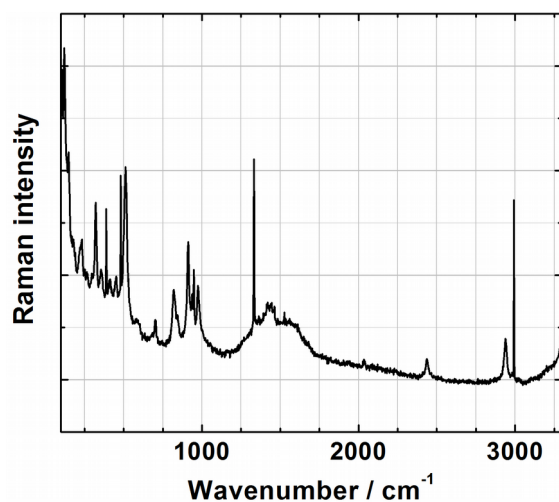


Figura III.2.3.30: espectro μ -Raman da amostra V/UIAV-Amo-1h (“cd1 branca”, base de dados DCR/FCT/UNL).

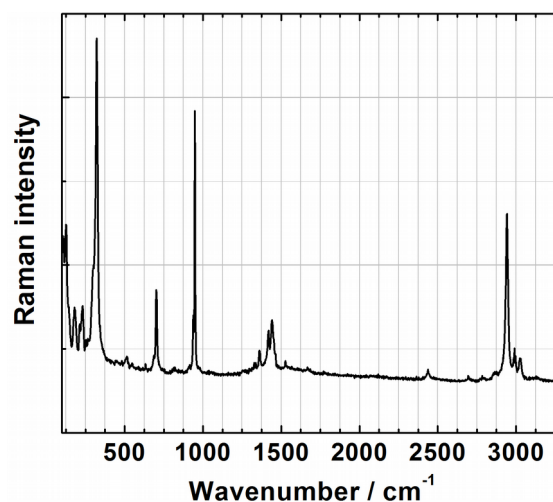


Figura III.2.3.31: espectro μ -Raman da amostra V/UIAV-Amo-1h (“cd1 verde”, base de dados DCR/FCT/UNL).

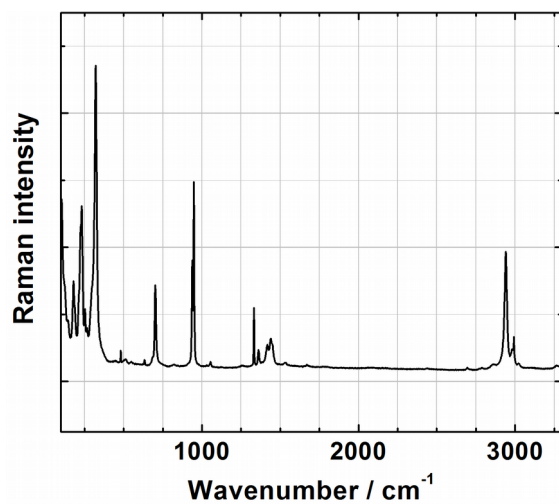


Figura III.2.3.32: V/UIAV-Amo-1h (“cd1 verde 2”, base de dados DCR/FCT/UNL).

2.3.4 Grupo IV: amostras únicas

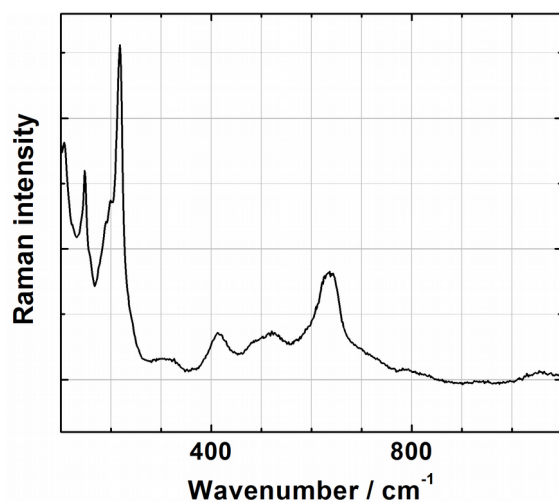


Figura III.2.3.33: espectro μ -Raman da amostra CSAC-CPerg/Cal-3d ("1 CuO", base de dados DCR/FCT/UNL).

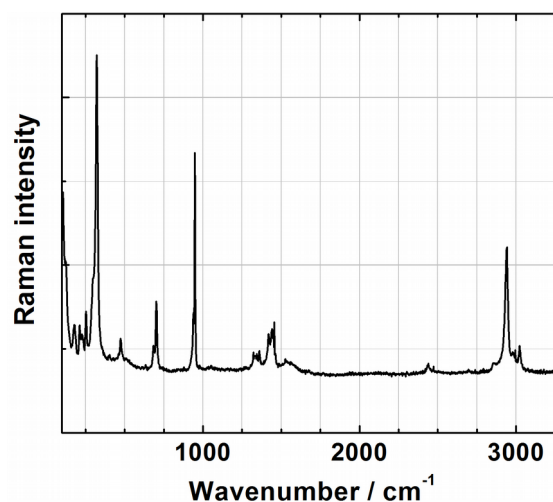


Figura III.2.3.34: espectro μ -Raman da amostra CSAC-CPerg/Cal-3d ("2 full", base de dados DCR/FCT/UNL).

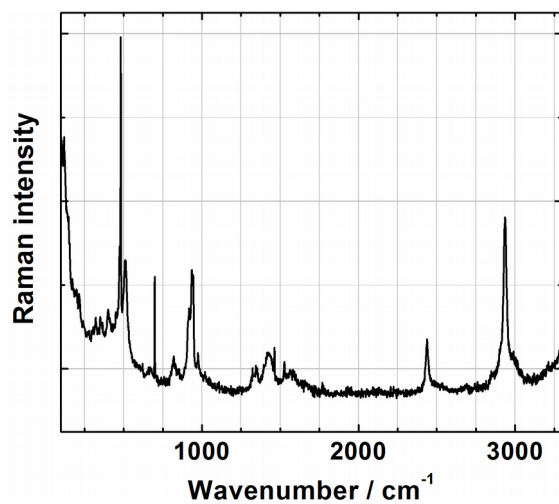


Figura III.2.3.35: espectro μ -Raman da amostra CSAC-CPerg/Cal-3d ("3 full", base de dados DCR/FCT/UNL).

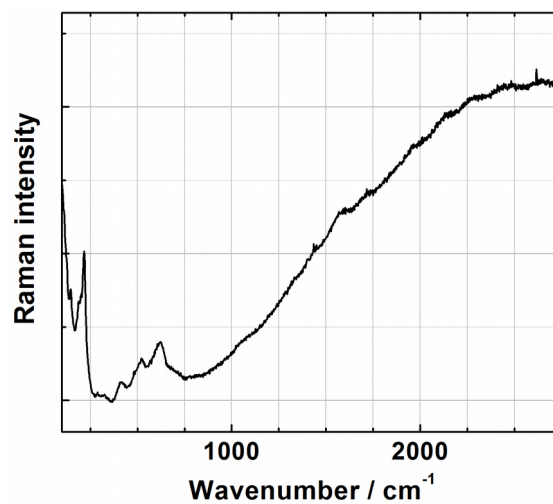


Figura III.2.3.36: espectro μ -Raman da amostra CIAV-Sal-3d ("1 CuO", base de dados DCR/FCT/UNL).

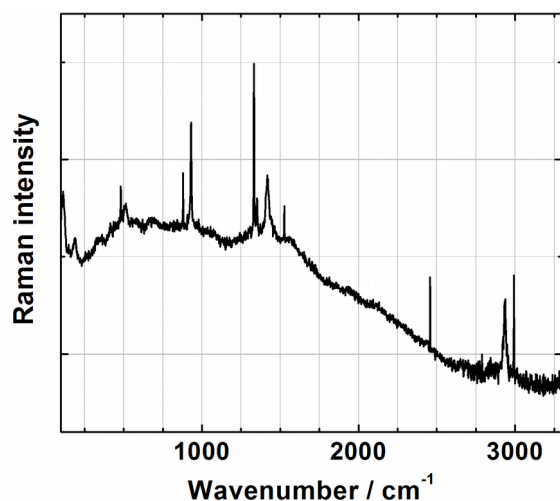


Figura III.2.3.37: espectro μ -Raman da amostra CIAV-Sal-3d ("2", base de dados DCR/FCT/UNL).

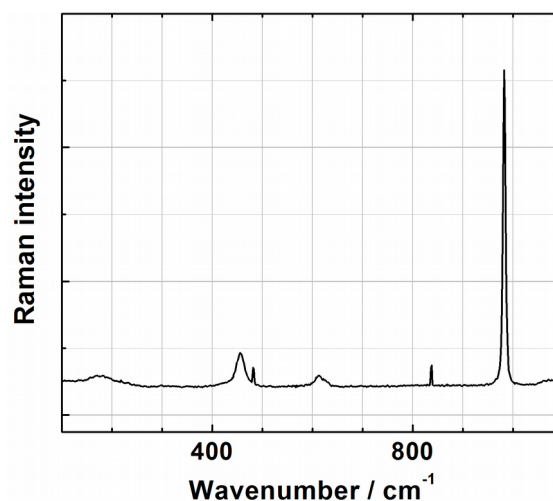


Figura III.2.3.38: espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d ("1 sulfato", base de dados DCR/FCT/UNL).

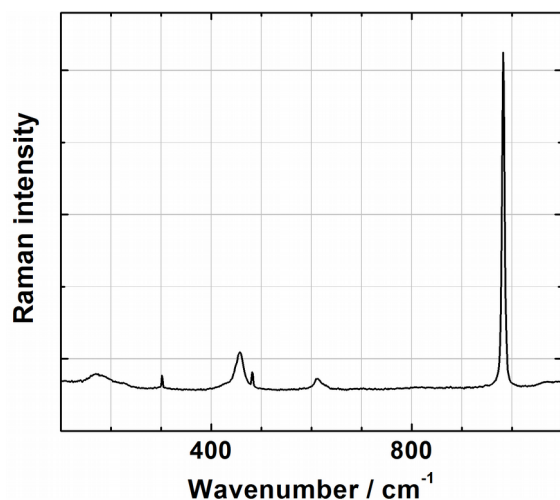


Figura III.2.3.39: espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d ("2 sulfato", base de dados DCR/FCT/UNL).

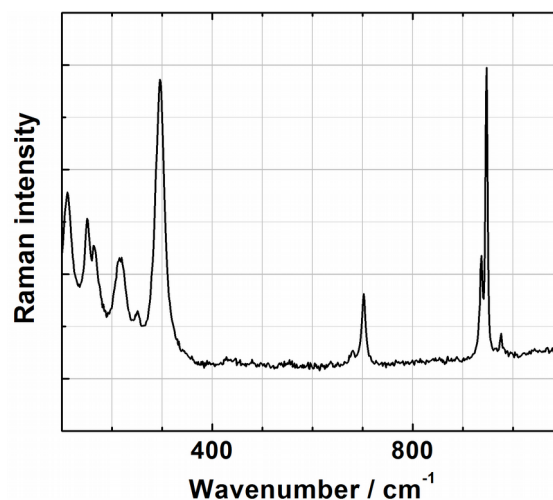


Figura III.2.3.40: espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d ("1 verde p1", base de dados DCR/FCT/UNL).

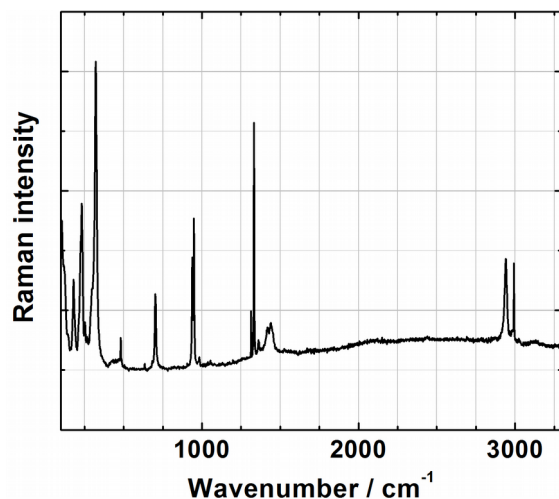


Figura III.2.3.41: espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d ("2 verde full", base de dados DCR/FCT/UNL).

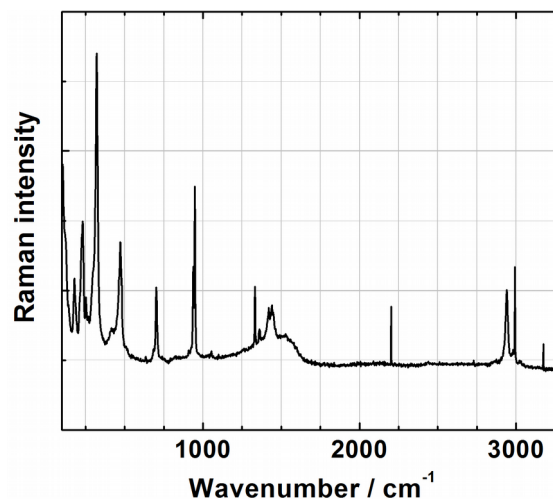


Figura III.2.3.42: espectro μ -Raman da amostra UICV-Amo/Alu-1d ("3 verde full", base de dados DCR/FCT/UNL).

2.4 DRX

2.4.1 Grupo I: acetato neutro

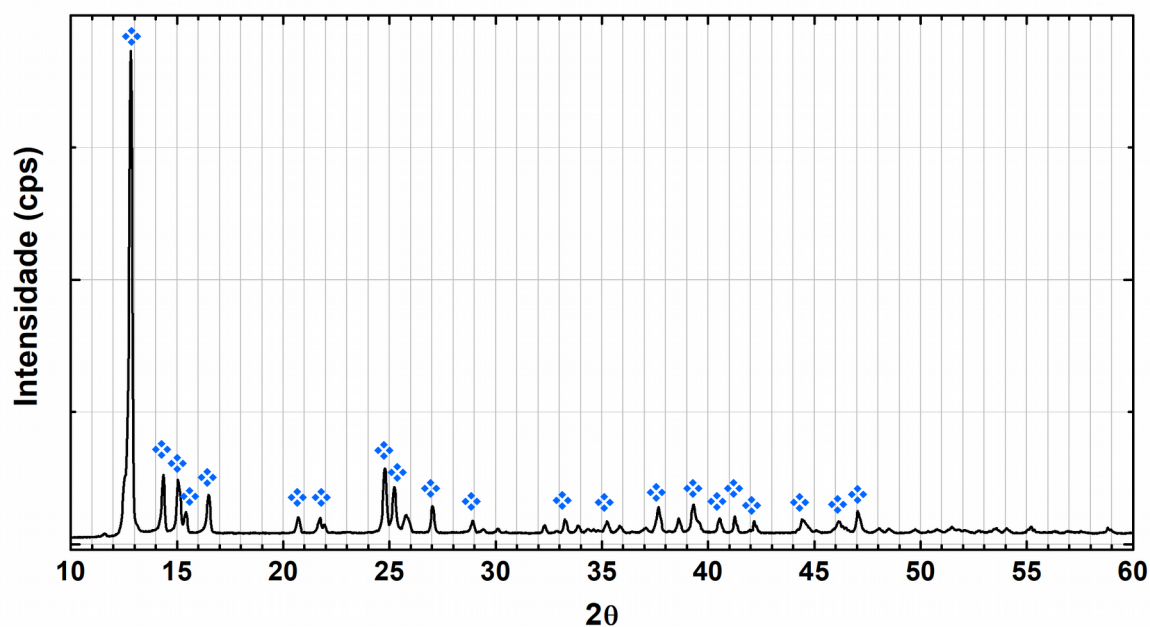


Figura III.2.4.1: difratograma (DRX) da amostra CSCI-2s, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (◆) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).

2.4.2 Grupo II: acetato neutro + oxalato

2.4.2.1 Subgrupo II-a

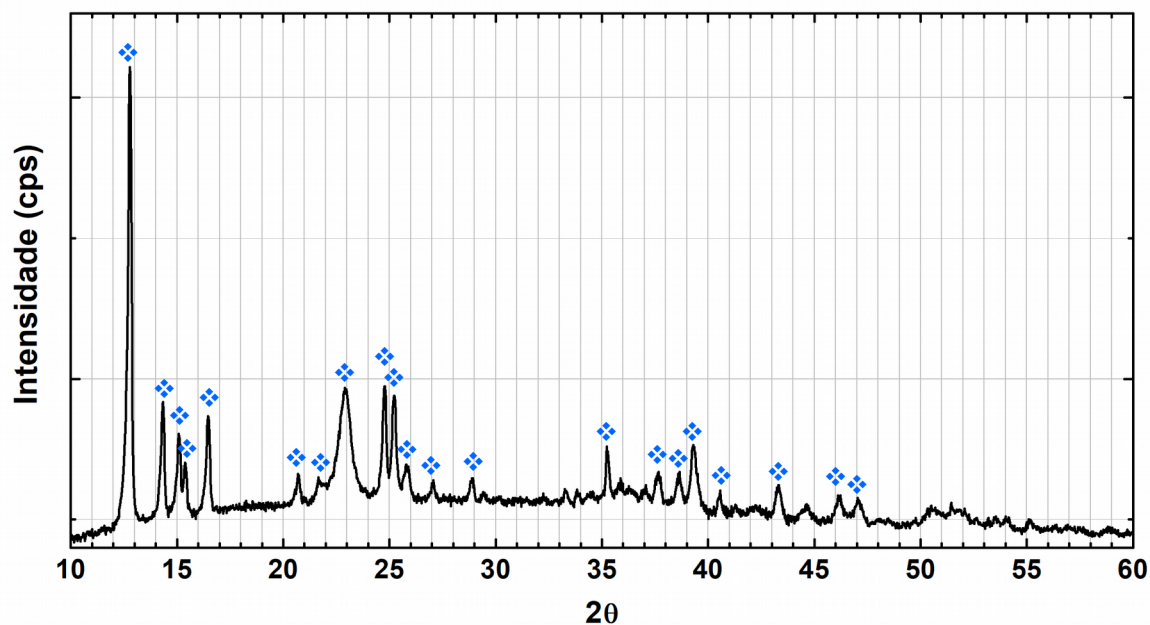


Figura III.2.4.2: difratograma (DRX) da amostra CSAC-Mel-5s, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (♦) assinalados.

2.4.3 Grupo III: acetato neutro + cloretos

2.4.3.1 Subgrupo III-a

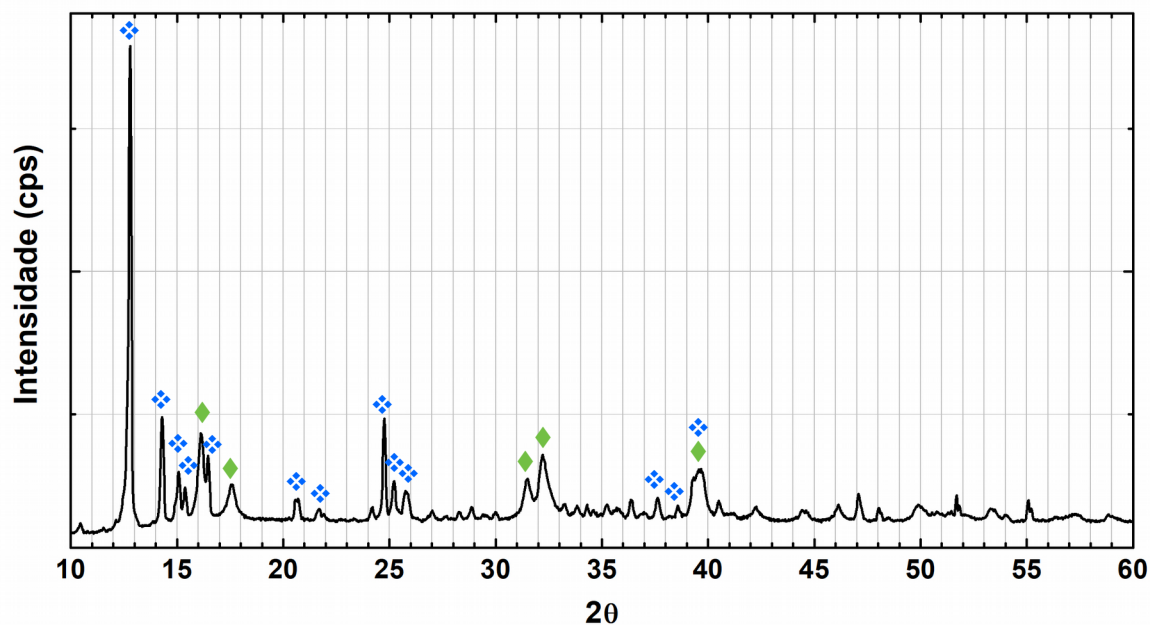


Figura III.2.4.3: difratograma (DRX) da amostra CCCC-Cperg/Sal-30d-camada1, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (◆) e à atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (◆) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).

2.4.3.2 Subgrupo III-b

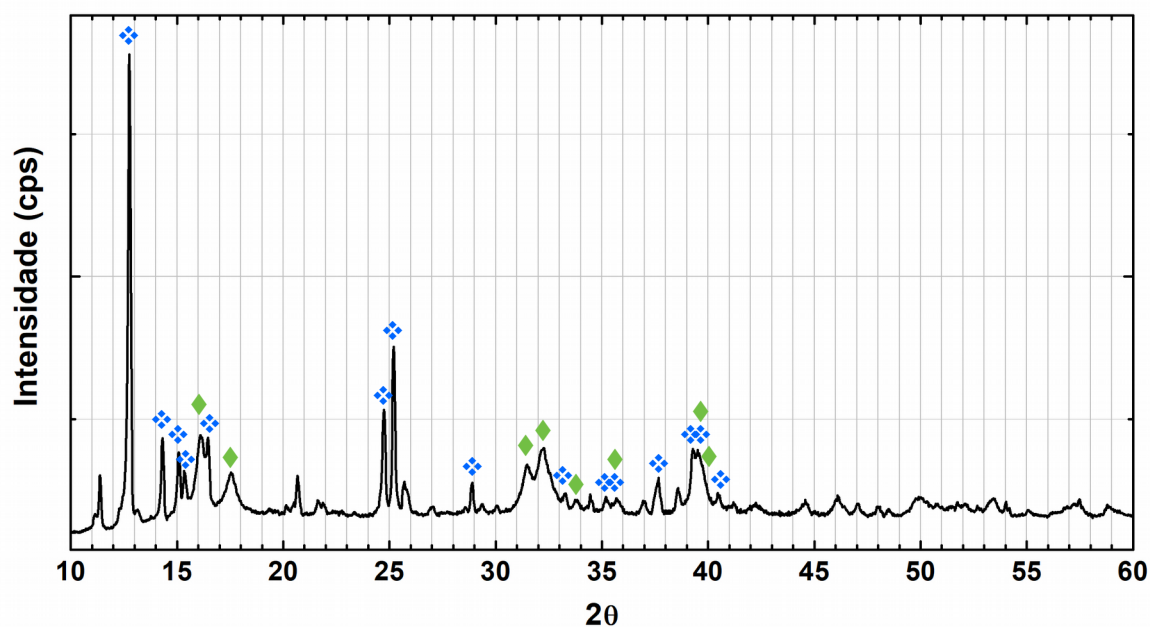


Figura III.2.4.4: difratograma (DRX) da amostra V/UIAV-Amo-1h, com picos atribuídos ao acetato neutro de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (◆) e à atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (◆) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).

2.4.4 Grupo IV: amostras únicas

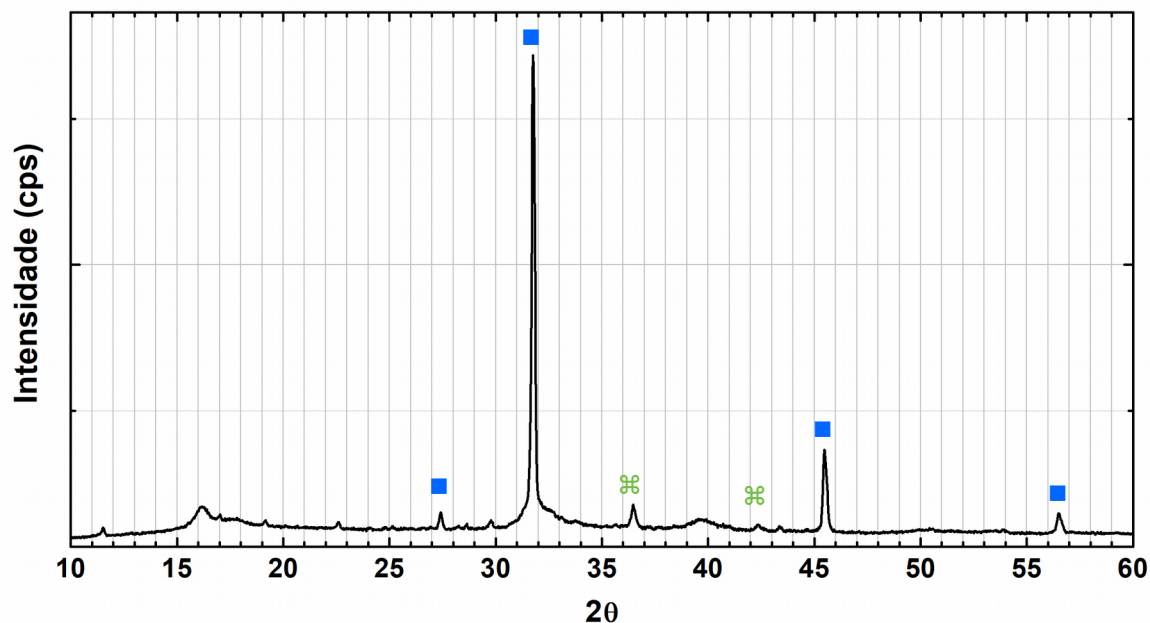


Figura III.2.4.5: difratograma (DRX) da amostra CIAV-Sal-3d, com picos atribuídos ao cloreto de sódio (NaCl) (■) e à cuprite (Cu_2O) (⌘) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).

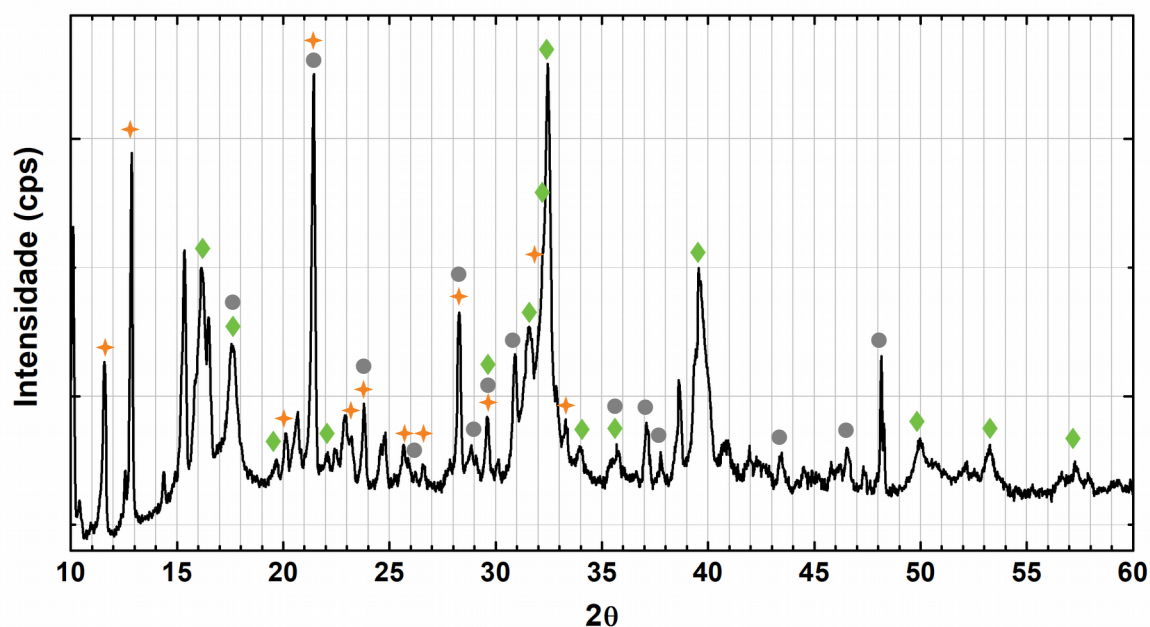


Figura III.2.4.6: difratograma (DRX) da amostra UICV-Amo/Alu-1d, com picos atribuídos ao sulfato de potássio (K_2SO_4) (●), à atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (◆) e à substância que teria a fórmula " $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{CuO}_6$ " (✦) assinalados (base de dados REQUIMTE/FCT/UNL).

3 CARTOGRAFIA E ICONOGRAFIA LUSO-BRASILEIRAS

3.1 MAPAS DE ANÁLISE



Figura III.3.1.1: pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) na gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008).

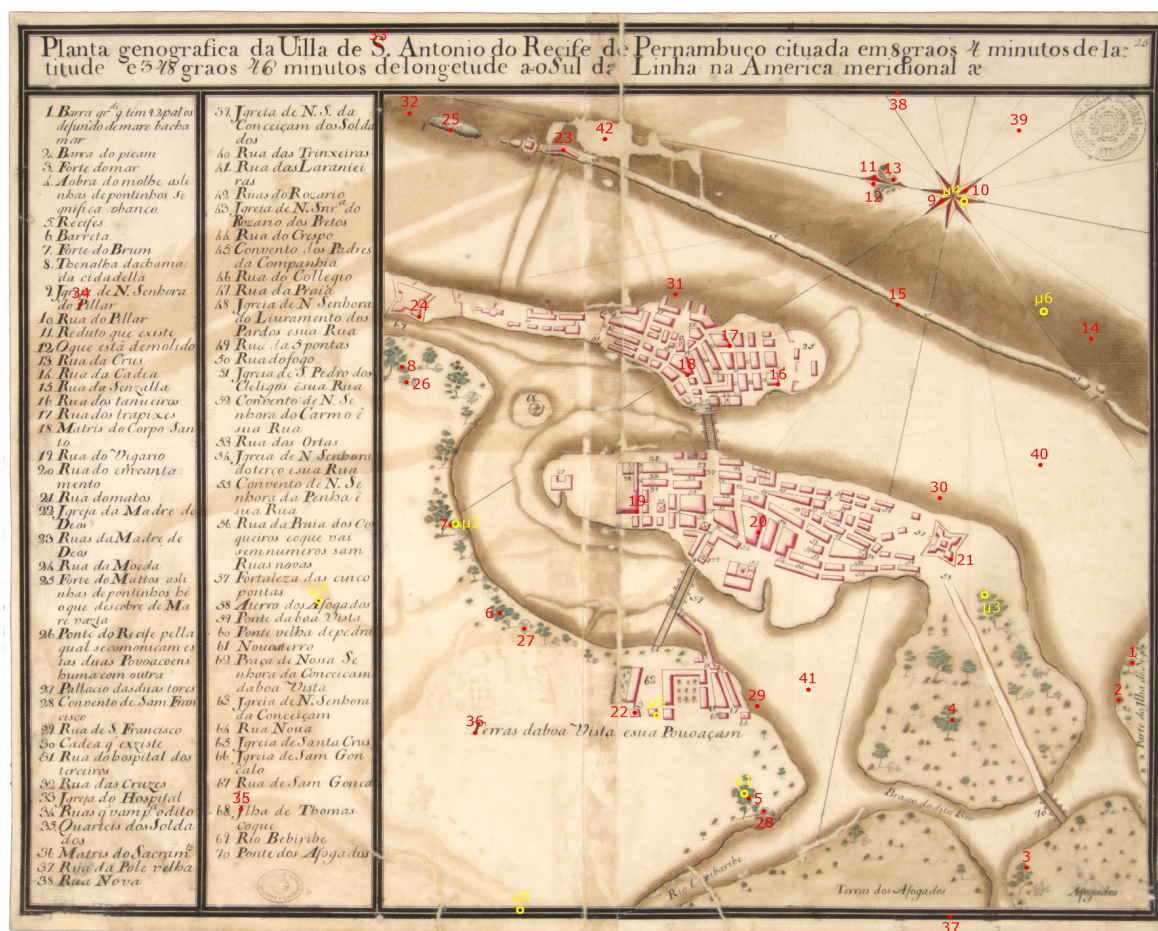


Figura III.3.1.2: pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009).

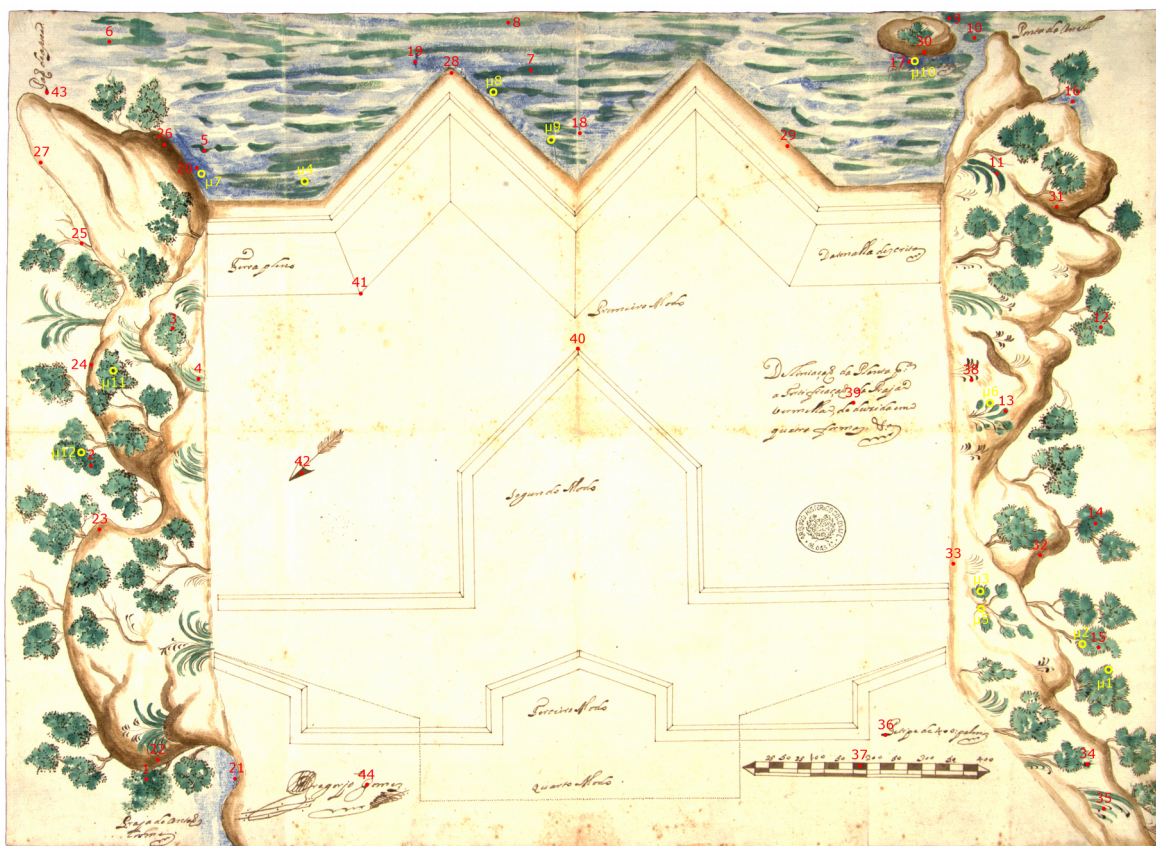


Figura III.3.1.3: pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Delinhiação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010).

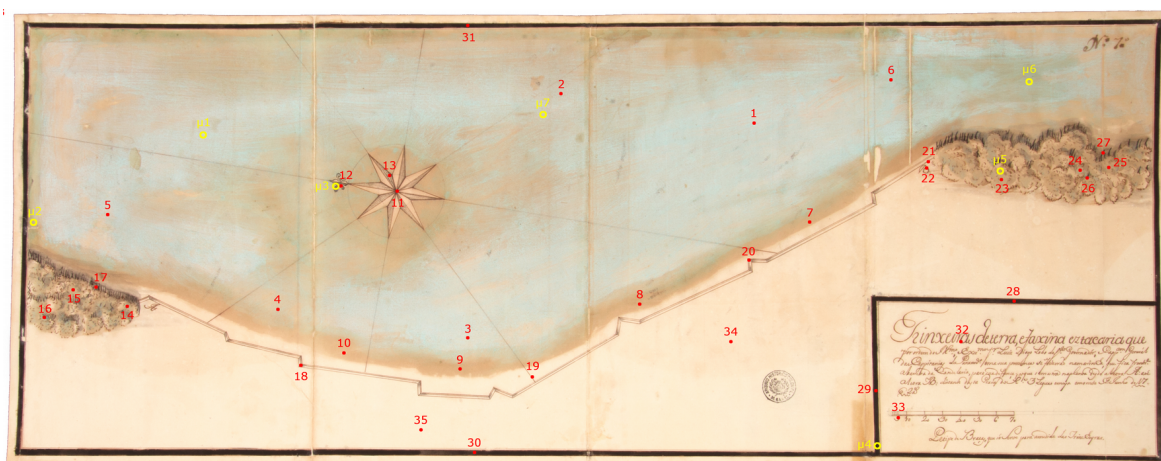


Figura III.3.1.4: pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011).



Figura III.3.1.5: pontos analisados por μ -EDXRF (vermelho) e μ -FTIR (amarelo) no mapa “Planta e explicação daz enciada de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012).

3.2 μ -EDXRF

DOCUMENTO	PONTO	DESCRIÇÃO	RESULTADO
“[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008)	01	Verde escuro (folha)	Ca Fe As K Cu Zn (S)
	02	Verde parcialmente amarelado (folha)	As Fe Ca K Zn
	03	Verde amarelado (folha)	Fe As Ca K Zn (S)
	06	Verde claro (folha)	Fe As Ca Zn Pb K
	07	Verde escuro (folha)	As Fe Ca K (Zn)
	08	Verde muito claro (folha)	As Fe Ca Zn K
	16	Verde claro (caju)	As Fe Ca Zn (K)
	20	Verde escuro (folhas jovens)	Fe As Ca Zn K (S)
	21	Verde médio (folhas jovens)	As Ca Fe Zn K
	22	Verde claro (folhas jovens)	As Fe Ca Zn K
	37	Verde escuro (folha)	Pb Ca Fe (Zn) (K)
	41	Papel	As Fe Zn (Ca) (K) (Cl)

DOCUMENTO	PONTO	DESCRIÇÃO	RESULTADO
	42	Papel	As Fe Ca Zn K (Cl)
	43	Restauro (borda inferior)	Ca Cl (K)
	44	Restauro (borda superior)	Ca Fe (K) (Cl)
	17	Branco (parte interna da castanha)	As Fe Ca Zn (K)
	26	Branco (pontos no caule)	As Pb (Fe) (Ca)
	28	Branco (pontos no caule)	As Pb (Ga) (Fe)
“Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009)	01	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	02	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	03	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	04	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	05	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	06	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	07	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	08	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe) (Cl) (As)
	39	Papel	Ca As Fe (Ti)
	40	Papel	As Ca Fe (Ti)
	41	Papel	As Ca Fe (Ti)
	42	Restauro	Ca (Fe)
“Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010)	01	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe)
	02	Verde (árvore)	Cu (Ca) (Fe)
	03	Verde claro (arbusto)	Cu (Ca) (Fe)
	04	Verde claro (arbusto)	Cu (Ca) (Fe)
	05	Verde escuro (mar)	Cu (Fe) (As) (K)
	06	Verde claro (mar)	Cu (Fe) (As) (Ca) (K)
	07	Verde escuro (mar)	Cu (Fe) (As) (K)
	08	Verde claro (mar)	Cu (Fe) (As) (Ca) (K)
	09	Verde escuro (mar)	Cu (Fe) (As) (K)
	10	Verde claro (mar)	Cu (Fe) (As) (Ca) (K)
	11	Verde escuro (arbusto)	Cu (Ca) (Fe)
	12	Verde claro (árvore)	Cu (Ca) (Fe)
	13	Verde (arbusto)	Cu (Ca) (Fe)
	14	Verde escuro (árvore)	Cu (Ca) (Fe)
	15	Verde claro (árvore)	Cu (Ca) (Fe)
	01	Verde azulado (mar?)	Cu Ca As (Fe) (K)

DOCUMENTO	PONTO	DESCRIÇÃO	RESULTADO
“Trinxeiras de terra, e faxina eztacaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011)	02	Verde azulado (mar?)	Cu Ca As (Fe) (K)
	03	Verde azulado (mar?)	Cu Ca As (Fe) (K)
	04	Verde azulado (mar?)	Cu Ca As (Fe) (K)
	05	Verde azulado (mar?)	Cu Ca As (Fe) (K)
	06	Verde azulado (mar?)	Cu Ca As (Fe) (K)
	14	Verde claro (vegetação)	Cu As (Ca) (Fe) (K)
	15	Verde claro (vegetação)	Cu As (Ca) (Fe) (K)
	16	Verde claro (vegetação)	Cu As (Ca) (Fe) (K)
	23	Verde claro (vegetação)	Cu (As) (Fe) (Ca) (K)
	24	Verde claro (vegetação)	Cu (As) (Fe) (Ca) (K)
	25	Verde claro (vegetação)	Cu (As) (Fe) (Ca) (K)
	34	Papel	As Ca Fe (K) (Ni) (Cl)
	35	Papel	Ca As Fe (K) (Ni)
“Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012)	19	Verde médio (montanhas)	Cu (Fe) (Ca)
	20	Verde médio (montanhas)	Cu (Fe) (Ca)
	21	Verde médio (montanhas)	Cu (Fe) (Ca)
	23	Verde escuro (montanhas)	Cu (Fe) (Ca)
	24	Verde escuro (vegetação)	Cu (Fe) (Ca)
	25	Verde azulado (montanhas)	Cu (Fe) (Ca)
	26	Verde escuro (montanhas)	Cu (Fe) (Ca)
	27	Verde claro (montanhas)	Cu Ca (As) (Fe) (K)
	28	Verde claro (montanhas)	Cu Ca (As) (Fe) (K)
	29	Verde claro (montanhas)	Cu Ca (As) (Fe) (K)
	32	Verde (oceano)	Cu (Ca) (Fe) (K)
	33	Verde (oceano)	Cu (Ca) (Fe) (K)
	34	Verde (oceano)	Cu (Ca) (Fe) (K)
	35	Verde (oceano)	Cu (Ca) (Fe) (K)
	36	Verde (oceano – manchado de azul)	Cu (Ca) (Fe) (K)
	41	Branco (bandeira)	Pb Ca Cu
	42	Branco (bandeira)	Pb Ca Cu
	07	Restauro	Ca Fe Zn Ti (K) (Cl)
	40	Restauro	Ca Fe Zn Ti (Cu) (K) (Cl)
	14	Papel	As Ca Fe K

DOCUMENTO	PONTO	DESCRIÇÃO	RESULTADO
	15	Papel	Ca As Cu Fe K

Obs.: presença forte indicada em **negrito**, presença fraca indicada sem **negrito**, presença vestigial indicada entre parênteses.

3.3 μ -FTIR

3.3.1 CR15/008

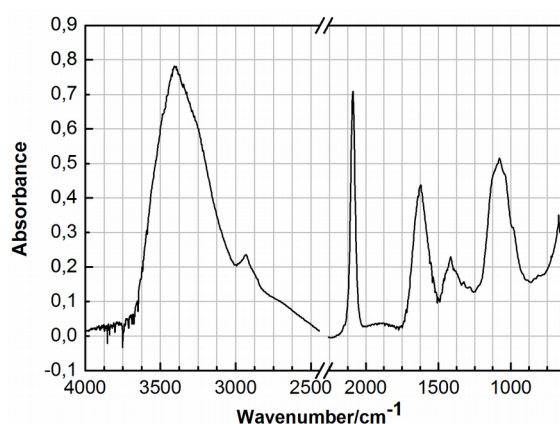


Figura III.3.3.1: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).

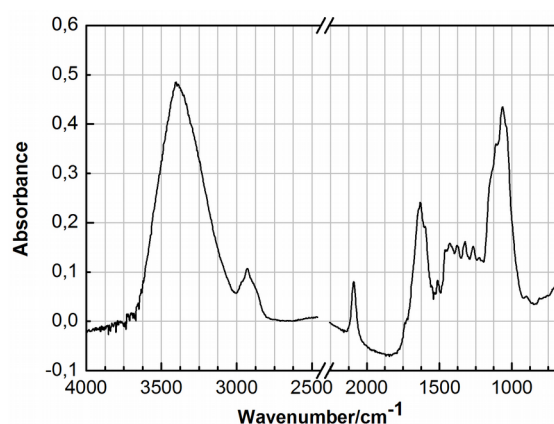


Figura III.3.3.2: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 2 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).

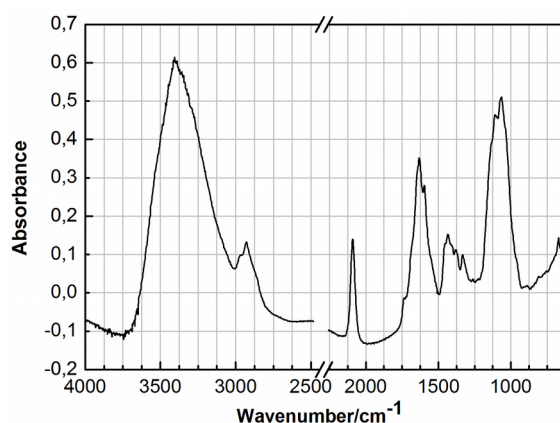


Figura III.3.3.3: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 4 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).

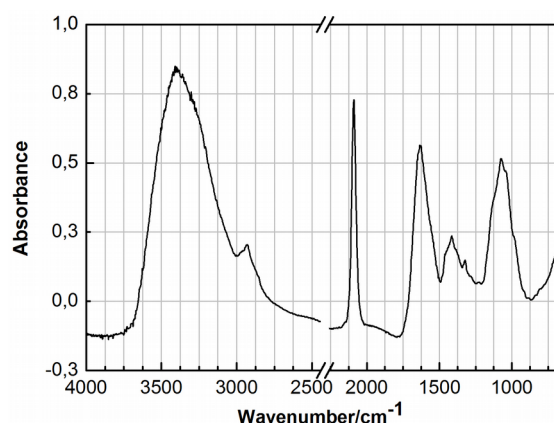


Figura III.3.3.4: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 6 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).

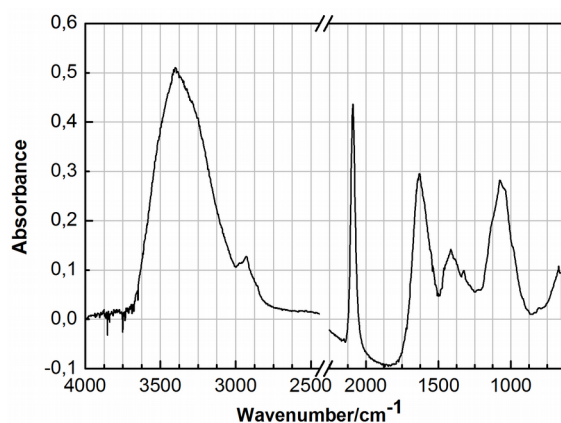


Figura III.3.3.5: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 8 da gravura “[...] Cajueiro [...]” (AHU_ICONm_003_E,D.27, CR15/008) (base de dados DCR/FCT/UNL).

3.3.2 CR15/009

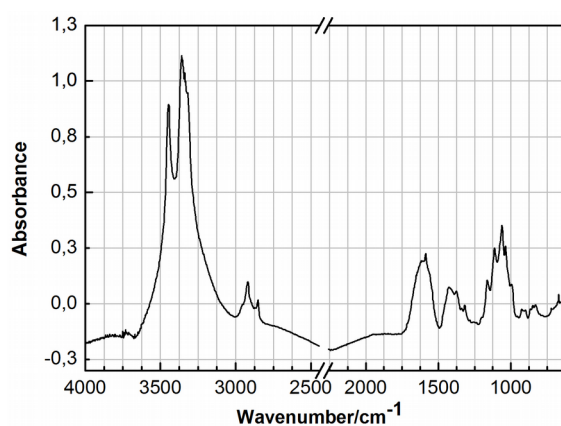


Figura III.3.3.6: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 1 do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).

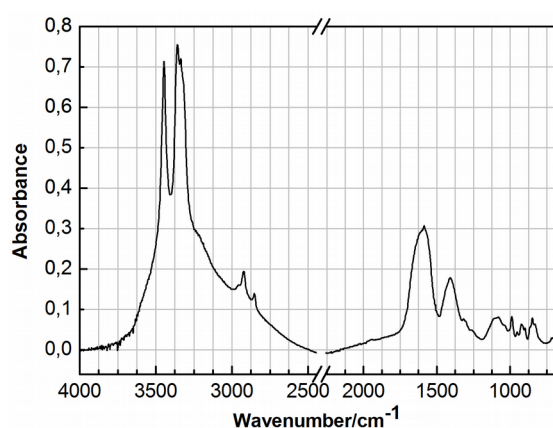


Figura III.3.3.7: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 2 do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).

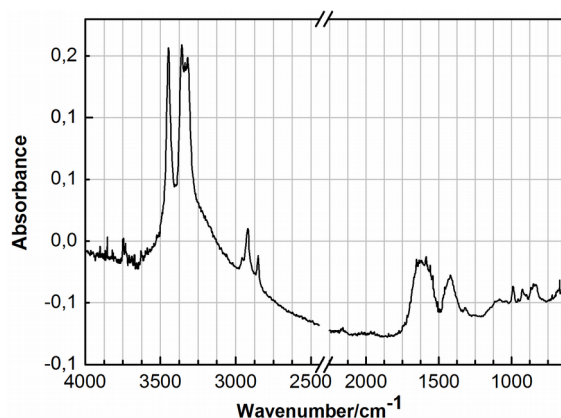


Figura III.3.3.8: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_3 (cd1) do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).

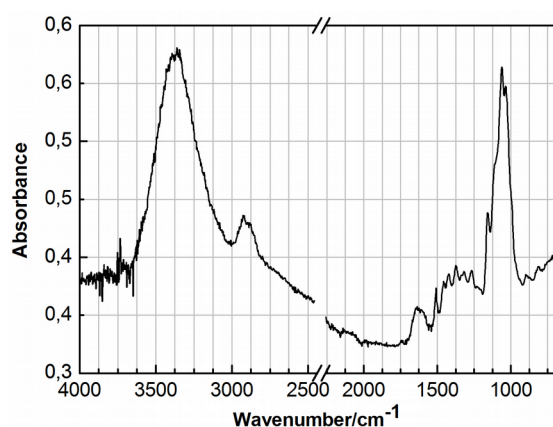


Figura III.3.3.9: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_3 (cd2) do mapa “Planta genografica da Villa de S. Antonio do Recife de Pernambuco cituada [...]” (AHU_CARTm_015,D.0929, CR15/009) (base de dados DCR/FCT/UNL).

3.3.3 CR15/010

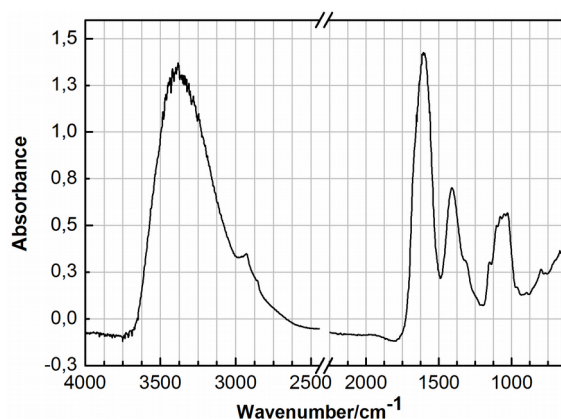


Figura III.3.3.10: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_1 do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).

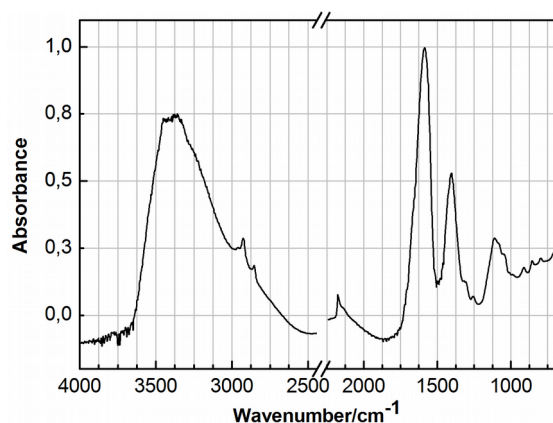


Figura III.3.3.11: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_2 do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).

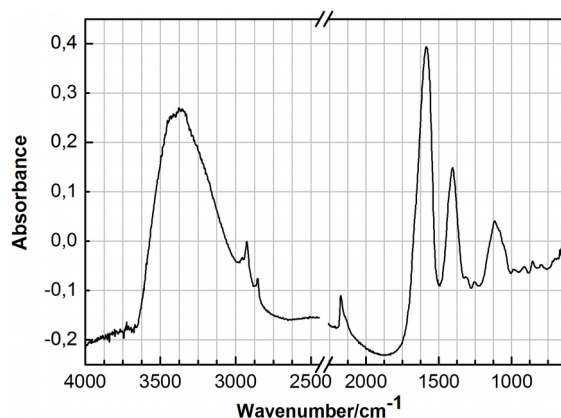


Figura III.3.3.12: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_3 do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).

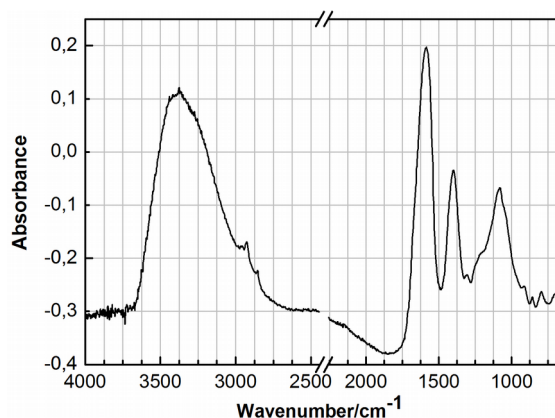


Figura III.3.3.13: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_4 do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).

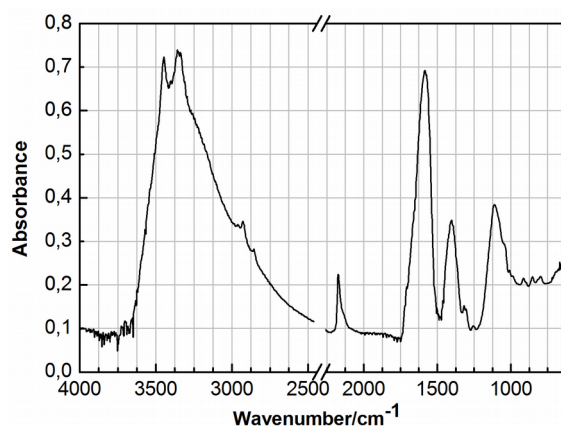


Figura III.3.3.14: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_6 do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).

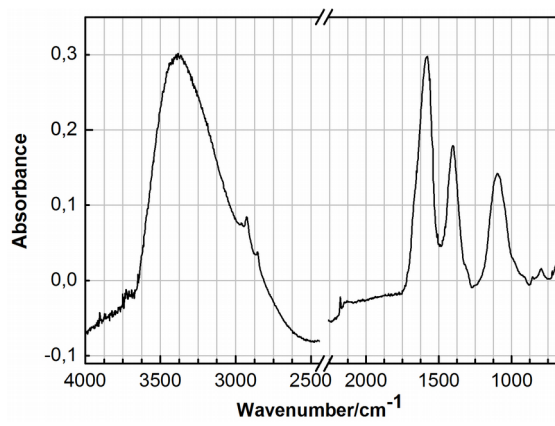


Figura III.3.3.15: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_8 do mapa “Delinação da Planta para fortificação da Praja Vermelha [...]” (AHU_CARTm_017,D.1058, CR15/010) (base de dados DCR/FCT/UNL).

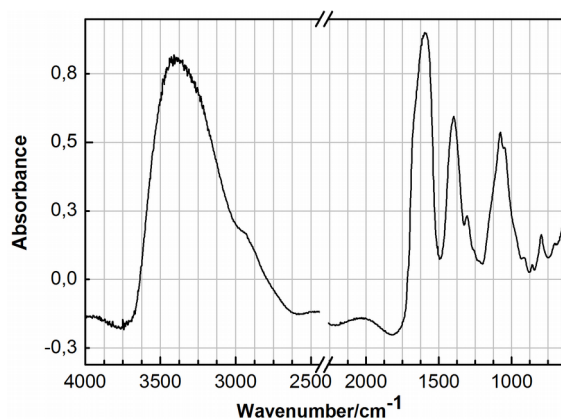


Figura III.3.3.16: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_9 do mapa CR15/010.

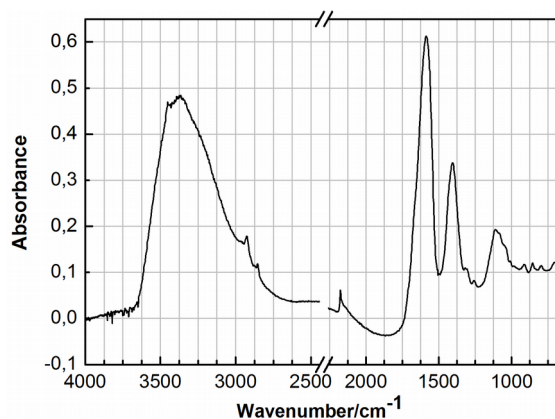


Figura III.3.3.17: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ_{12} do mapa CR15/010.

3.3.4 CR15/011

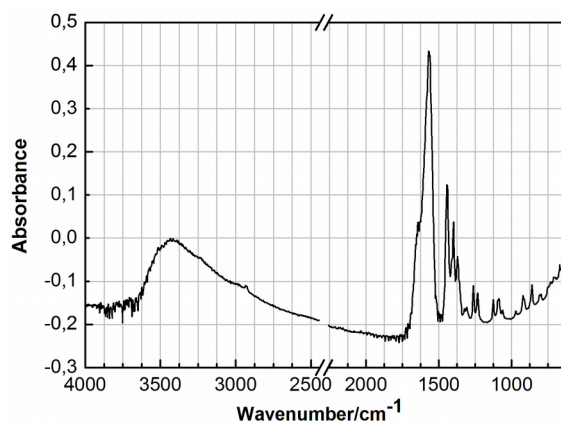


Figura III.3.3.18: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 1$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztatária [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).

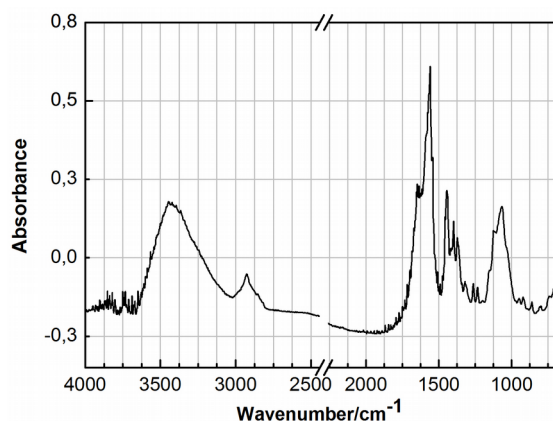


Figura III.3.3.19: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 2$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztatária [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).

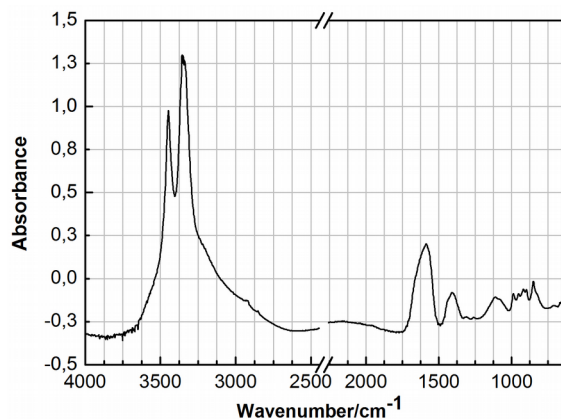


Figura III.3.3.20: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 5$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztatária [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).

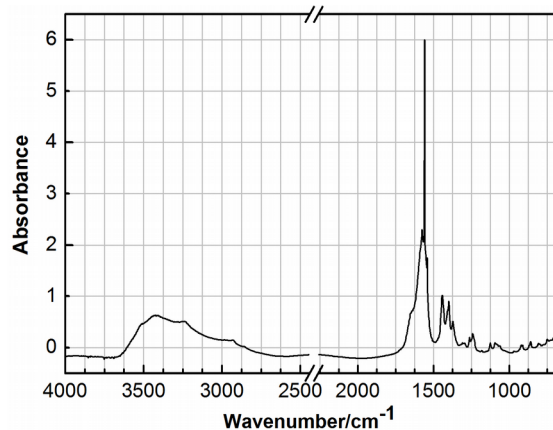


Figura III.3.3.21: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 6$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztatária [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).

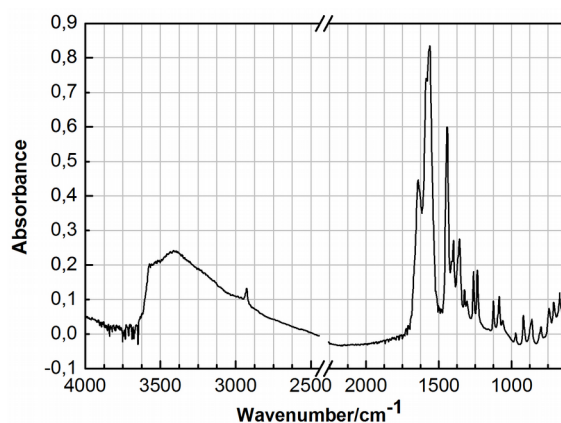


Figura III.3.3.22: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 7$ do mapa “Trinxeiras de terra, e faxina eztaçaria [...] fronteira a barreta de Candelaria, para sua defença [...]” (AHU_CARTm_015,D.0924, CR15/011) (base de dados DCR/FCT/UNL).

3.3.5 CR15/012

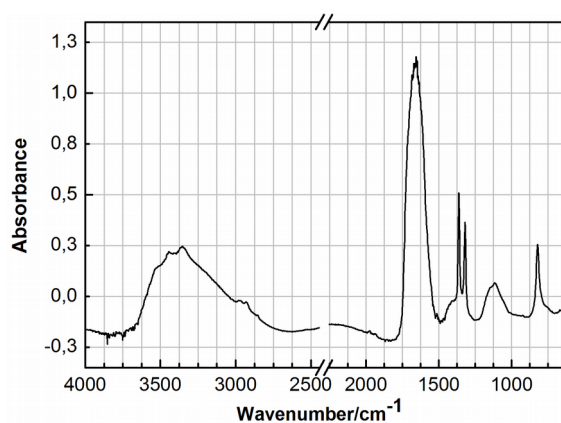


Figura III.3.3.23: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 1$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).

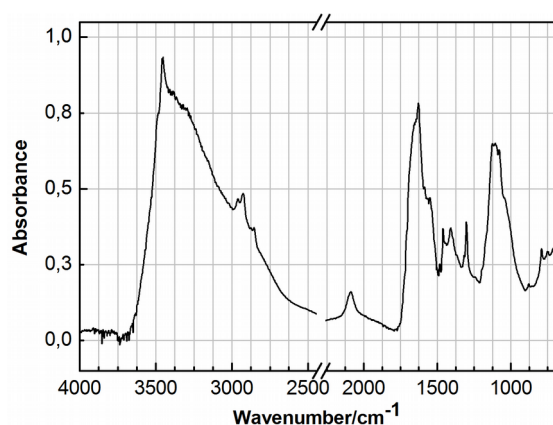


Figura III.3.3.24: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde $\mu 11$ do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).

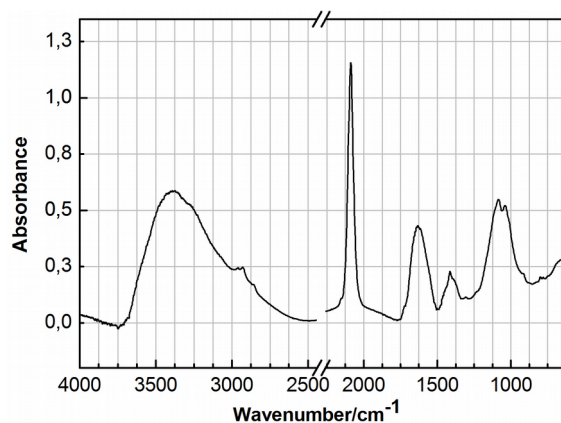


Figura III.3.3.25: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 12 do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).

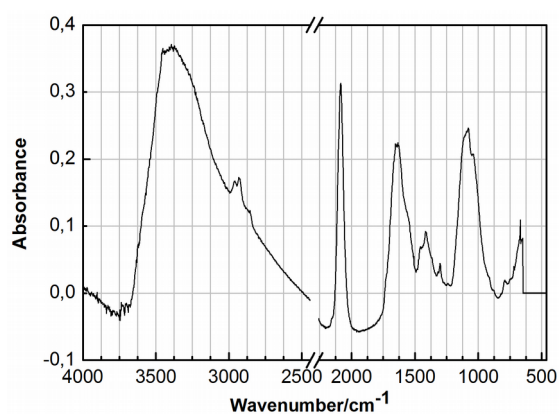


Figura III.3.3.26: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 13 do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).

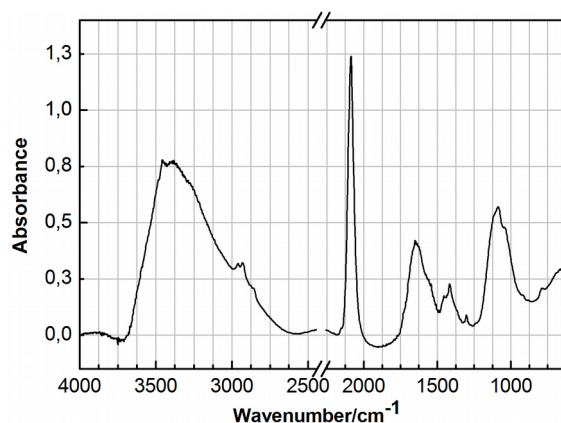


Figura III.3.3.27: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 14 do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).

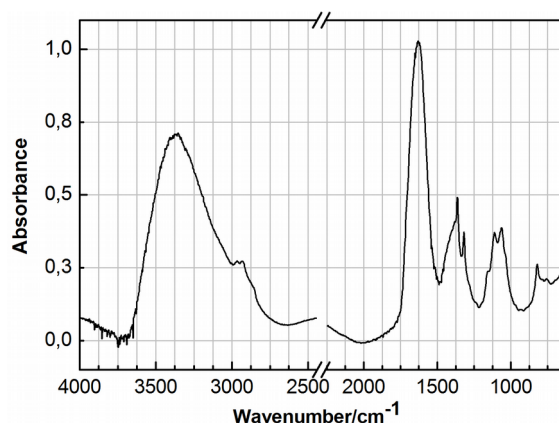


Figura III.3.3.28: espectro μ -FTIR (CD) do ponto verde μ 17 do mapa “Planta e explicação daz enciadaz de Iaragôa, Pajusara [...]” (AHU_CARTm_015,D.0905, CR15/012) (base de dados DCR/FCT/UNL).

ANEXO IV – MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES DE PIGMENTOS

Informações que deveriam ser fornecidas abaixo, inclusive para efeito de reprodutibilidade da pesquisa, foram infelizmente extraviadas em virtude de um roubo que, dentre outros bens usados na investigação e a escrita deste tese, atingiu o próprio caderno de laboratório (além de computador portátil e dispositivos de armazenamento digital) onde estavam registradas – ato criminoso devidamente reportado e até hoje não solucionado que acarretou inclusive significativo atraso na conclusão deste trabalho e impediu que fossem apresentadas, dentre outros, as quantidades de produto obtidas.

1. Placas de cobre e latão

- Placa de cobre: adquirida à Francisco Soares Lda. (Carnaxide, Portugal), com espessura de ~0,8 mm e 99,9% de Cu na composição. Foi cortada manualmente com tesoura de corte de metal em placas de ~9,0 cm x ~2,0 cm, lixadas manualmente ao início da experiência (lixa nº 220).
- Placa de latão: adquirida à Francisco Soares Lda. (Carnaxide, Portugal), com espessura de ~0,5 mm, 99,9% de CuZn na composição e proporção Cu/Zn de 2:1. Foi igualmente cortada manualmente com tesoura de corte de metal em placas de ~9,0 cm x ~2,0 cm cortadas, lixadas manualmente ao início da experiência.

2. Produtos adquiridos em mercados ou junto a pequenos produtores

- Vinagre comercial: feito à base de vinho branco, 6% de acidez, Auchan (Portugal), usado sempre a 70° C, com pH anterior ao aquecimento ~2,5 e posterior ao aquecimento ~2,3.
- Vinagre artesanal: feito à base de vinho tinto, oriundo na Serra da Estrela (Portugal), envelhecido em barril de carvalho por aproximadamente 1 ano, até o início de 2014, quando foi então obtido para uso nas experiências, usado sempre a 70° C, com pH anterior ao aquecimento ~3,0 e posterior ao aquecimento ~2,8.
- Sal comum: sal grosso marinho (sem aditivos e não purificado) Vatel (Portugal), submetido em laboratório a trituração manual em almofariz de ágata.
- Sal calcinado: sal grosso marinho (sem aditivos e não purificado) Vatel (Portugal), submetido em laboratório a trituração manual em almofariz de ágata e a calcinação conforme procedimento indicado por Teófilo (THEOPHILUS, 1979, p. 41, § 35).
- Mel: mel de urze (nome comum de plantas da família *Ericaceae*), oriundo de coleta caseira

do Concelho de Vila Pouca de Aguiar (Trás-os-Montes, Portugal), .

- Cola de pergaminho: pergaminho de cabra, adquirido do Musée du Parchemin (França), dissolvido seguindo-se procedimento indicado n’*O libro de komo se fazem as cores* (STROLOVITCH, 2005, p. 141, § 40): o pergaminho foi lavado com água destilada, cortado em pequenos pedaços (~0,5 x 0,5 cm), que foram colocados em um bequer e cobertos com água destilada; o bequer foi revestido e tampado com folha de alumínio, para induzir um aquecimento homogêneo, e aquecido a 70° C; foi então retirada a tampa para permitir alguma evaporação da água, posteriormente acrescentada mais água destilada e retampada, mantendo-se o aquecimento; foi novamente destampada para concentrar a cola, cuja consistência e viscosidade foram testadas com os dedos (conforme indicado na receita); os pedaços de pergaminho foram removidos e a cola foi deixada esfriar em um recipiente de vidro e, posteriormente, mantida em geladeira.
- Sabão: sabão azul e branco tradicional português *offenbach* Confiança (Portugal).
- Esterco: esterco de cavalo, oriundo da Serra de Sintra.

3. Produtos de grau de pureza laboratorial

- Sal amoníaco: cloreto de amônio (NH_4Cl) Merck, p.a.
- Alúmen: sulfato de alumínio e potássio dodecaidratado ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrich, p.a.
- Verdigris: acetato neutro de cobre(II) monoidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Kremer, p.a.

4. Contêineres

- Vidro: recipiente cilíndrico Ikea de 1,0 L (16,5 cm de altura x 12 cm de diâmetro) com tampa de vidro, com fecho hermético por pressão através de borracha natural.
- Carvalho: caixas de carvalho branco (*Quercus alba*) oriundo dos Estados-Unidos, com 14 cm x 24 cm de base e 18 cm de altura (medidas internas) e, para a experiência com esterco, caixa com 8 cm x 8 cm de base e 11 cm de altura (medidas internas), todas com espessura de ~5 mm, tampa de encaixe, sem dobradiças e sem verniz ou qualquer outro revestimento, produzidas pela oficina Marcenaria&Decorações55 (Lisboa, Portugal).

ANEXO V – INSTRUMENTOS DE ANÁLISE

Modus operandi

A análise de cada obra, e também a dos pigmentos por nós sintetizados, inicia-se com uma observação minuciosa por microscopia ótica (microscópio estereoscópio), cuja ampliação permite começar a desvendar aspectos relacionados à construção da cor – se por camadas ou mistura, por exemplo – e ao seu estado de conservação – se há perda de adesão da camada pictórica ao suporte, se há alteração da cor, etc.

Dada a complexidade e valor dos objetos em estudo, a maioria dos equipamentos estão acoplados a um microscópio como os de microespectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (μ -FTIR) e Raman (μ -Raman), as quais permitem a análise de áreas com elevada resolução espacial, ao nível do micrômetro (que corresponde a um milésimo de um milímetro). No entanto, as moléculas que aqui identificamos e caracterizamos são infinitamente pequenas, sendo “medidas” em nanômetros (que são mil vezes menores que micrômetros, *i.e.*, um milhão de vezes menor que um milímetro). Ainda que invisíveis, estas moléculas podem ser detectadas através de seus espectros obtidos por esses equipamentos.

Para o nosso estudo, a análise elementar é feita por microespectrometria de fluorescência de raio-X dispersiva em energias (μ -EDXRF). Nesta, os elementos são detectados e, sempre que necessário, semi-quantificados. Os dados obtidos são de interpretação mais simples que aqueles gerados por μ -Raman e μ -FTIR. Estas, por suas vezes, são técnicas de análise molecular, que fornecem um espectro complexo, um *simulacrum* do mundo real. Quando puros os compostos analisados, obtém-se espectros únicos e claros que funcionam como uma impressão digital, sendo esta a razão por que nos referimos a estas como técnicas de “impressão molecular” (*molecular fingerprint*).

Nas análises aqui realizadas obtemos normalmente sinais bastante complexos, que decodificamos com base no conhecimento obtido na análise elementar, no conhecimento geral sobre as vibrações moleculares e por comparação a análises publicadas.

Os estudos desenvolvidos anterior e paralelamente no DCR/FCT/UNL em manuscritos medievais mostraram a vantagem de combinar-se técnicas que se complementam, posto que aquilo que é invisível para uma deixa marca em outra, de forma que cada uma fornece a localização de algumas das peças de um quebra-cabeças, que quando reunidas formam a imagem que se buscava, *i.e.*, a determinação da(s) substância(s) ali presente(s). Os sinais das nossas tintas e colorantes são

complexos, porque é raro encontrar colorantes puros e não degradados. Normalmente, na formulação de uma tinta temos meio ligante, aditivos, degradação intrínseca e dependente da história da obra, que muitas vezes com alguns séculos de existência. Outro nível de dificuldade surge quando o composto não é encontrado em nossa base de dados ou mesmo identificado em publicações com dados suficientes para comparação.

Muitas vezes o primeiro estudo é realizado *in situ* nas instituições responsáveis pela guarda do item analisado, como a microscopia Raman, com 1-5 μm de área de análise. Numa segunda fase, as análises em profundidade são levadas a cabo em microamostras, previamente recolhidas sob o microscópio com o auxílio de instrumentos únicos. A dimensão destas micro-amostras situa-se entre os 5-30 micrómetros, sendo assim invisíveis a olho nu, e necessitando de ser cuidadosamente guardadas e documentadas (fotos de microcópico de onde foram recolhida com diversas ampliações). Estas são, normalmente, estudadas por $\mu\text{-FTIR}$. A maioria dos corantes medievais não é visível por essa técnica, mas esse não é o caso dos pigmentos verdes de cobre. As especificações dos aparelhos e as condições de aquisição são descritas a seguir.

Concretamente, os itens do acervo do AHU estudados permaneceram no DCR/FCT/UNL entre junho e setembro de 2015. Dadas as dimensões dos mapas, principalmente, foram primeiro observados em lupa binocular e, em seguida, analisados por $\mu\text{-EDXRF}$. Após essa caracterização elementar concluída, foi efetuada a retirada de microamostras sob a lupa binocular, que então ficam disponíveis para análise por $\mu\text{-FTIR}$ (CD), realizada posteriormente.

Os pigmentos sintetizados, ao seu turno, foram igualmente analisados inicialmente por $\mu\text{-EDXRF}$, no tocante à caracterização elementar, e posteriormente por $\mu\text{-FTIR}$ (KBr), para caracterização molecular. Uma segunda análise por $\mu\text{-FTIR}$ (CD) foi feita um ano após, quando também foram pontualmente submetidos a $\mu\text{-Raman}$ e DRX.

Microscopia e microamostragem

A retirada de microamostras sido feita com um microcinzel (Ted Pella) utilizado sob Leica KL 1500 LCD (7,1x a 115x de ampliação), equipado com uma câmara digital Leica Digilux, com uma iluminação externa por fibras ópticas. As microamostras apresentam diâmetro de 20-100 μm e peso inferior a 0,1 μg . Ver ainda mapas de análise na Seção 3.1 do Anexo III (p. 235 e ss., acima).

Microfluorescência de raios-X dispersiva em energias ($\mu\text{-EDXRF}$)

Os dados obtidos com um espectrômetro ArtTAX Pro24 (Intax GmbH), equipado com um feixe de raios-X de molibdénio (Mo) de baixa potência, com uma resolução espacial de 70 μm de

diâmetro e um detector de X-Flash refrigerado pelo efeito Peltier (Sidrift), sustentado por um braço móvel (proporcionando uma maior liberdade na escolha da área de análise). A precisão da posição do feixe incidente na amostra é conseguida por três feixes que atravessam os diodos controlados por uma câmara CCD integrada; os raios-X característicos emitidos pela amostra (a 40°) são detectados por um detector de silício eletrotermicamente arrefecido com uma resolução de 160eV a Mn-Ka. Este aparelho permite uma análise multielementar num intervalo desde o elemento Mg (magnésio, número atômico 12) ao U (urânio, número atômico 92). As condições experimentais utilizadas foram: 40 kV de voltagem, 400 μ A de intensidade, tempo de acumulação de 300 s, sob fluxo de gás de hélio. Os padrões Si, Mn, Cu e Pb foram utilizados como padrões de calibração no início e no final de cada aquisição de dados. Foram analisados três pontos por área para cada cor. Os documentos estudados foram colocados sobre uma placa de poli(metacrilato de metilo) e as áreas de análise foram cuidadosamente escolhidas após estudo dos documentos ao microscópio. Ver mapas de análise na Seção 3.1 do Anexo III (p. 235 e ss., acima).

Microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos com um espectrofotômetro Nexus da Nicolet com detector MCT-A resfriado por nitrogênio líquido, acoplado a um microscópio Continuum, com objectiva Reffachromat 15x. As microamostras foram comprimidas com célula de diamante Thermo Spectra, e os espectros adquiridos no intervalo 4000-650 cm^{-1} , com 4 ou 8 cm^{-1} de resolução e 128 varrimentos (ou 256), em absorção. A absorção do CO_2 em $\sim 2400\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ foi removida dos espectros obtidos. Para aumentar a confiabilidade dos resultados, mais de um espectro foi obtido de cada ponto e também de diferentes pontos. Ver mapas de análise na Seção 3.1 do Anexo III (p. 235 e ss., acima). Para os padrões foram realizadas análises de infravermelho no mesmo espectrofotômetro Nicolet Nexus usando pastilhas de brometo de potássio (KBr). Os espectros com KBr foram adquiridos em transmitância, entre 4000-400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varrimentos, ao passo que os espectros com célula de diamante (CD) foram feitos em absorbância, entre 4000-650 cm^{-1} .

Microespectroscopia Raman (μ -Raman)

As análises Raman utilizaram um espectrômetro LabRaman 300 (Horiba Jobin Yvon) equipado com um microscópio com lentes Olympus e dois lasers: laser interno HeNe 632,8 nm (potência de 17 mW) e laser externo Nd:YAG 532 nm (potência de 50 mW). Os espectros foram adquiridos usando uma objectiva de 50x, com resolução espacial de $\sim 4 \mu\text{m}$. A potência dos lasers

foi controlada através do uso de filtros, e o tempo de exposição variou entre 10 a 15 segundos por acumulação (com um total de acumulações entre 5 e 10). A linha de base dos espectros obtidos foi corrigida.

Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos através de um difratômetro RIGAKU XMiniFlex II usando radiação CuK α (30 kV/15 mA) no intervalo $10 < 2\theta < 80$ com *step size* de 1° , no Laboratório REQUIMTE (FCT/UNL).